

**PROCESS FOR PRODUCING POLYETHYLENE-AROMATIC DICARBOXYLATE  
ESTER RESIN AND RESIN PRODUCT**

14

**Publication number:** WO03027166

**Publication date:** 2003-04-03

**Inventor:** MINOBE NOBUO (JP); TSUKAMOTO RYOJI (JP);  
YAMAMOTO TOMOYOSHI (JP); KISHINO TOMOYUKI  
(JP); ISHIHARA KENICHI (JP)

**Applicant:** TEIJIN LTD (JP); MINOBE NOBUO (JP); TSUKAMOTO  
RYOJI (JP); YAMAMOTO TOMOYOSHI (JP); KISHINO  
TOMOYUKI (JP); ISHIHARA KENICHI (JP)

**Classification:**






- **International:** C08G83/85; C08G63/87; D01F6/82; C08G63/183,  
C08G53/00; D01F6/62; (IPC1-7) C08G63/87; C08J5/00,  
D01F6/62

- **European:** C08G63/85, C08G63/87, D01F6/62

**Application number:** WO2002JP09582 20020918

**Priority number(s):** JP20010286766 20010920; JP20010312387 20011010,  
JP20010313756 20011011, JP20010362327 20011128;  
JP20020153571 20020528, JP20020205375 20020715;  
JP20020210859 20020719, JP20020231164 20020808

**Also published as:**

 EP1437373 (A1)  
 US7189797 (B2)  
 US2004254331 (A1)  
 MXPA04001857 (A)  
 CA2459580 (A1)

[more >>](#)

**Cited documents:**

 JP2000319370

[Report a data error here](#)

**Abstract of WO03027166**

Either an unreacted mixture of a specific phosphorus compound and a titanium compound ingredient comprising one or more of a titanium alkoxide and a product of the reaction of a titanium alkoxide with an aromatic polycarboxylic acid or anhydride thereof or a product obtained by reacting the unreacted mixture is regulated with respect to titanium element content and phosphorus element content and is then used as a catalyst to condensation-polymerize a diester of an aromatic dicarboxylic acid with ethylene glycol to thereby produce a polyethylene-aromatic dicarboxylate ester resin which is useful for obtaining fibers, films, and bottle-form moldings

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

④

(43) 国際公開日  
2003 年 4 月 3 日 (03.04.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/027166 A1

- (51) 国際特許分類: C08G 63/87, C08J 5/00, D01F 6/62 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 帝人株式会社 (TEIJIN LIMITED) [JP/JP]; 〒541-0054 大阪府大阪市中央区南本町 1 丁目 6 番 7 号 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/09582
- (22) 国際出願日: 2002 年 9 月 18 日 (18.09.2002) (72) 発明者; および
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 見延 信夫 (MI-NOBE, Nobuo) [JP/JP]; 〒791-8041 愛媛県 松山市 北吉田町 7 7 番地 帝人株式会社 松山事業所内 Ehime (JP). 塚本 亮二 (TSUKAMOTO, Ryoji) [JP/JP]; 〒791-8041 愛媛県 松山市 北吉田町 7 7 番地 帝人株式会社 松山事業所内 Ehime (JP). 山本 智義 (YAMAMOTO, Tomoyoshi) [JP/JP]; 〒791-8041 愛媛県 松山市 北吉田町 7 7 番地 帝人株式会社 松山事業所内 Ehime (JP). 岸野 友行 (KISHINO, Tomoyuki) [JP/JP]; 〒791-8041 愛媛県 松山市 北吉田町 7 7 番地 帝人株式会社 松山事業所内 Ehime (JP). 石原 健一 (ISHIHARA, Kenichi) [JP/JP]; 〒791-8041 愛媛県 松山市 北吉田町 7 7 番地 帝人株式会社 松山事業所内 Ehime (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
- |               |                               |    |
|---------------|-------------------------------|----|
| 特願2001-286766 | 2001 年 9 月 20 日 (20.09.2001)  | JP |
| 特願2001-312387 | 2001 年 10 月 10 日 (10.10.2001) | JP |
| 特願2001-313756 | 2001 年 10 月 11 日 (11.10.2001) | JP |
| 特願2001-362327 | 2001 年 11 月 28 日 (28.11.2001) | JP |
| 特願2002-153571 | 2002 年 5 月 28 日 (28.05.2002)  | JP |
| 特願2002-205375 | 2002 年 7 月 15 日 (15.07.2002)  | JP |
| 特願2002-210859 | 2002 年 7 月 19 日 (19.07.2002)  | JP |
| 特願2002-231164 | 2002 年 8 月 8 日 (08.08.2002)   | JP |
- (74) 代理人: 石田 敬, 外 (ISHIDA, Takashi et al.); 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎ノ門 3 7 森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING POLY(ETHYLENE-AROMATIC DICARBOXYLATE ESTER) RESIN AND RESIN PRODUCT

(54) 発明の名称: ポリ (エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル) 樹脂の製造方法、及び樹脂製品

(57) Abstract: Either an unreacted mixture of a specific phosphorus compound and a titanium compound ingredient comprising one or more of a titanium alkoxide and a product of the reaction of a titanium alkoxide with an aromatic polycarboxylic acid or anhydride thereof or a product obtained by reacting the unreacted mixture is regulated with respect to titanium element content and phosphorus element content and is then used as a catalyst to condensation-polymerize a diester of an aromatic dicarboxylic acid with ethylene glycol to thereby produce a poly(ethylene-aromatic dicarboxylate ester) resin which is useful for obtaining fibers, films, and bottle-form moldings.

(57) 要約:

チタンアルコキシド、及びチタンアルコキシドと芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物の 1 種以上を含むチタン化合物成分と特定のリン化合物との未反応混合物又は反応生成物をチタン元素及びリン元素の含有量を調整して触媒として用い、芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのジエステルを重縮合して繊維、フィルム、ボトル状成形体に有用なポリ (エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル) 樹脂を製造する。

WO 03/027166 A1



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ

特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

ポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法、及び樹脂製品

### 技術分野

本発明は、チタン化合物及びりん化合物から得られる重縮合触媒を用いて、ポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂を製造する方法、並びにこの方法により得られる樹脂及びその製品に関するものである。更に詳しく述べるならば、本発明は、チタン化合物及びりん化合物から得られる重縮合触媒を用い、優れた透明性と、色調と、溶融安定性とを有するポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂を、その製造工程において重縮合触媒に起因する異物を形成することがなく（又は少なく）、製造する方法、並びにそれにより得られる樹脂及びその成形製品、例えば、繊維、フィルム及びボトル状成形体などに関するものである。

### 背景技術

ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート及びポリテトラメチレンテレフタレートなどのポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂、（以下、これをポリエステル樹脂と記す）は、優れた力学特性、耐熱性、耐候性、耐電気絶縁性および耐薬品性を有しており、この特性を利用してフィルム、繊維またはボトル状成形物などの成形品の成形材料として広く使用されている。

例えばポリエチレンテレフタレートの製造方法として、通常テレフタル酸とエチレングリコールとを直接エステル化反応させるか、

テレフタル酸ジメチルのようなテレフタル酸の低級アルキルエステルとエチレングリコールとをエステル交換反応させるか、又はテレフタル酸とエチレンオキサイドとを反応させて、テレフタル酸のエチレングリコールエステル及び／又はその低重合体を生成させ、次いでこの反応生成物を減圧下に加熱して所定の重合度になるまで重縮合反応させる方法が知られている。

一般にポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂の製造において、重縮合反応を円滑に進行させるために重縮合触媒が用いられている。前記重縮合反応の速度及び得られる重合体の品質は、重縮合触媒の種類により大きく影響される。この重縮合触媒としては種々の金属化合物が知られており、中でも例えば三酸化アンチモンのようなアンチモン (Sb) 化合物が、安価でかつ高い重合活性を有し、しかも得られる重合体の色調が比較的良好であるため、広く使用されている。しかし、Sb化合物を前記重縮合触媒として用いると、その一部が、重縮合反応中に還元されて金属Sb、又はその他の異物を生成し、その結果、得られるポリマーの色を黒ずませ、及び／又は製造工程を不安定化させ、その結果得られた樹脂から製造される成形品の品質を悪化させるという問題がある。

特に、Sb化合物を、ポリエステル用重縮合触媒として用い、得られたポリエステル樹脂を、長時間にわたって連続的に熔融紡糸すると、口金孔周辺に異物（以下、単に口金異物と称することがある。）が付着堆積し、熔融ポリマー流れに曲がり現象（ベンディング）が発生し、これが原因となって紡糸、延伸工程において、得られる繊維糸条に毛羽及び／又は断糸などを発生するという問題を生ずることがある。

アンチモン化合物以外の重縮合触媒としては、ゲルマニウム化合物、テトラ- $n$ -ブトキシチタンのようなチタン化合物が提案され

ている。ゲルマニウム化合物は、かなり高価であるため、ポリエステル製造コストが高くなるという問題がある。一方チタン化合物を重縮合触媒として使用した場合、得られるポリエステル樹脂の熔融紡糸のときは、紡糸口金の周囲に異物が生成堆積するという現象は抑制される。しかし、この場合、得られたポリエステル樹脂自身が黄色く着色され、及び／又は、得られるポリエステル樹脂の熔融熱安定性が低いというチタン化合物特有の問題が知られている。

上記重縮合触媒に起因するポリエステル樹脂の着色問題を解決するために、コバルト化合物をポリエステルに添加して黄味着色を抑制することが一般的に行われている。確かにコバルト化合物を添加することによってポリエステルの色調（カラーb値）を改善することができるが、しかしコバルト化合物を添加することによってポリエステルの熔融熱安定性がさらに低下し、ポリマーの分解を促進するという問題が知られている。

また、ポリエステル樹脂の重縮合触媒に用いられる他のチタン化合物として、特公昭48-2229号公報には水酸化チタンが開示され、また特公昭47-26597号公報には $\alpha$ -チタン酸を、ポリエステル製造用触媒として使用することが開示されている。しかしながら、前者の方法では水酸化チタンの粉末化が容易でなく、一方、後者の方法では $\alpha$ -チタン酸が変質し易いため、その保存、取り扱いが容易でなく、したがっていずれも工業的に採用するには適当ではなく、さらに、良好な色調（カラーb値）のポリマーを得ることも困難である。

さらに、特公昭59-46258号公報には、ポリエステル製造用重縮合触媒として、チタン化合物とトリメリット酸とを反応させて得られた生成物を用いることが開示されており、特開昭58-38722号公報にはチタン化合物と亜リン酸エステルとを反応させて得られた生成物

を、ポリエステル製造用触媒として使用することが開示されている。これらの重縮合触媒を使用することにより、ポリエステルの熔融熱安定性はある程度向上するが、しかし得られるポリマーの色調（カラーb値）が十分なものではなく、ポリエステルの色調（カラーb値）の一層の改善が望まれている。また口金異物の発生を抑制するには、触媒としてアンチモンを使用しないことが有効な手段であるが、アンチモンを使用しない方法では、得られるポリエステル樹脂及びポリエステル樹脂製品、特にポリエステル繊維の色調が不満足になるため、従来はアンチモンを含有しない触媒の実用は困難であった。

さらに、ポリエステル樹脂を、使用済みポリエステル製品、（繊維、フィルム及びボトルなど）を回収し、洗浄、粉碎、解重合して得られる芳香族ジカルボキシレートエステルを原料として再生する方法が知られているが、この場合、透明性及び色調の良好な再生ポリエステルを製造する方法の開発も望まれている。

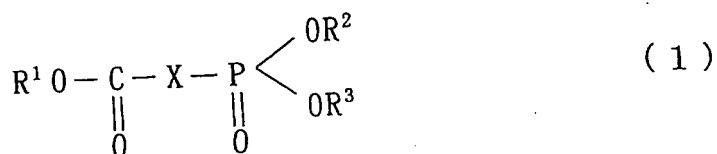
#### 発明の開示

本発明の目的は、不純物の含有量が少なく、透明性に優れ、高い熔融熱安定性を有し、しかも色調の良好なポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートジエステル）樹脂を、効率よく製造する方法、それにより得られるポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂、及びこの樹脂を用いて得られる各種成形製品を提供することにある。

本発明のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法は、芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのジエステルを、

（１）チタンアルコキシド、及びチタンアルコキシドと芳香族多価

カルボン酸又はその無水物との反応生成物からなる群から選ばれた少なくとも1種を含むチタン化合物成分と、(2a) 下記一般式(1) :



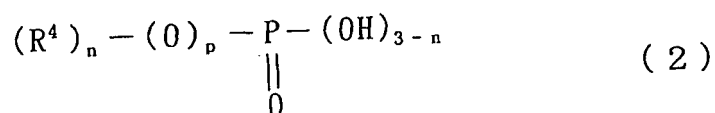
[但し、上記一般式(1)において $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ はそれぞれ互に独立に、1~4個の炭素原子を含むアルキル基を表し、Xは $-\text{CH}_2-$ 基又は下記式(1a)の基:



を表す]

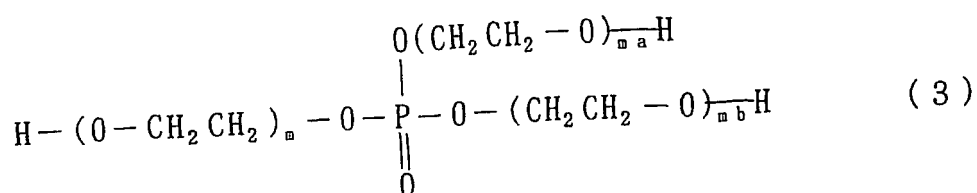
により表される少なくとも1種の化合物を含むリン化合物成分との未反応混合物及び反応生成物、並びに

前記チタン化合物成分(1)と、(2b) 下記一般式(2)及び(3) :



[但し、上記式(2)において、 $\text{R}^4$ は2~18個の炭素原子を有するアルキル基又は6~20個の炭素原子を有するアリール基を表し、 $n$ は1又は2の整数を表し、 $n$ が1のときは $p$ は0又は1の整数を表し、 $n$ が2のときには $p$ は0を表す]及び





〔但し、上記式 (3) において、 $m$ 、 $ma$  及び  $mb$  は、それぞれ互に独立に、1 又は 2 の整数を表す〕

により表される少なくとも 1 種のリン化合物を含むリン化合物成分との未反応混合物、

から選ばれた少なくとも 1 種を含み、かつ下記式 (a)、(b)、(c) の要件：

$$2 \leq M_{Ti} \leq 15 \quad (a)$$

$$1 \leq (M_p / M_{Ti}) \leq 15 \quad (b)$$

$$10 \leq (M_{Ti} + M_p) \leq 100 \quad (c)$$

〔但し、上記式 (a)、(b)、(c) において、 $M_{Ti}$  は、前記触媒系に含まれるチタン元素のミリモル量値の、前記ポリ (エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル) 中のエチレン芳香族ジカルボキシレートエステル繰り返し単位の総モル量値に対する比を表し、 $M_p$  は触媒系に含まれるリン元素のミリモル量値の、前記ポリ (エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル) 中のエチレン芳香族ジカルボキシレートエステル繰り返し単位の総モル量値に対する比を表す〕

を満たす触媒系の存在下に重縮合して、ポリ (エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル) を製造することを特徴とするものである。

。本発明のポリ (エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル) 樹脂の製造方法において、前記芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのジエステルを、芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのジエステル化反応により製造することをさらに含んでもよ

い。

本発明のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法において、前記芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのジエステルを、芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと、エチレングリコールとのエステル交換反応により製造することをさらに含んでいてもよい。

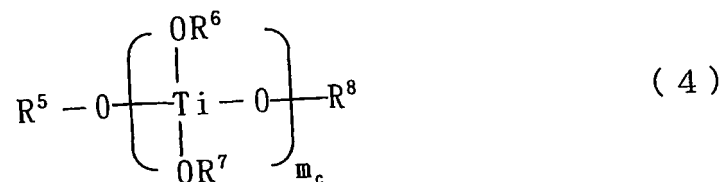
本発明のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法において、前記芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルとエチレングリコールとのエステル交換反応を、前記触媒系のうちの少なくとも未反応又は反応したチタン化合物成分（1）の存在下に行い、

このエステル交換反応により得られた、芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのジエステルを含有する反応混合物を、それに含まれる前記少なくとも未反応の、又は反応したチタン化合物成分（1）とともに、前記未反応の、又は反応したリン化合物成分（2 a）或は未反応のリン化合物成分（2 b）を含む触媒系の存在下に重縮合してもよい。

本発明のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法において、前記芳香族ジカルボン酸が、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、5-スルホイソフタル酸金属塩、及び5-スルホイソフタル酸オニウム塩から選ばれることが好ましい。

本発明のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法において、前記芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルが、ジメチルテレフタレート、ジメチルイソフタレート、ジメチルナフタレート、ジエチルテレフタレート、ジエチルイソフタレート、及びジエチルナフタレートから選ばれることが好ましい。

本発明のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法において、前記チタン化合物成分（１）用チタンアルコキシドが、下記一般式（４）：



〔但し、上記式（３）において、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  及び  $R^8$  は、それぞれ、互に独立に 2～10 個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 $m_c$  は 1～4 の整数を表す〕

により表されるチタン化合物から選ばれることが好ましい。

本発明のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法において、前記チタン化合物成分（１）用芳香族多価カルボン酸が、下記一般式（５）：



〔但し、上記式（５）中  $n_a$  は、2～4 の整数を表す〕

の化合物から選ばれることが好ましい。

本発明のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法において、前記エステル交換反応が、0.05～0.20MPa の加圧下に行われることが好ましい。

本発明のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法において、前記エステル交換反応に供される芳香族カルボン酸のジアルキルエステルがその全モル量の 80 モル % 以上のジメチルテレフタレートを含むことが好ましい。

本発明のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法において、前記エステル交換反応に供される芳香族カ

ルボン酸ジアルキルエステル全量の70モル%以上が、ポリアルキレンテレフタレートを経重合成して回収されたテレフタル酸ジアルキルであってもよい。

本発明のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法において、前記回収テレフタル酸ジアルキルの2-ヒドロキシテレフタル酸の含有率が、2 ppm 以下にコントロールされることが好ましい。

本発明のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法において、前記触媒系が、前記チタン化合物成分（1）と、リン化合物成分（2 a）又は（2 b）との未反応混合物からなり、

前記チタン化合物成分（1）の全量が、前記エステル交換反応の開始前又は開始の際に当該反応系中に添加され、

前記リン化合物成分（2 a）又は（2 b）の全量が、前記エステル交換反応により得られた反応系中に、その前記重縮合反応開始前又は開始時に添加されてもよい。

本発明のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法において、前記触媒系が前記チタン化合物成分（1）とリン化合物成分（2 a）との反応生成物からなり、その全量が前記エステル交換反応の開始前又は開始のときに当該反応系中に添加され、

前記エステル交換反応の完了の後、その反応混合物が前記重縮合反応に供されていてもよい。

本発明のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法において、前記エステル交換反応において、前記チタン化合物成分（1）の1部分、又は前記チタン化合物成分（1）とリン化合物成分（2 a）との反応生成物の1部分、又は前記リン化

合物成分（2 a）の1部分が、当該反応系中に、反応前に添加され、残部が前記エステル化反応又はエステル交換反応の反応途中及び反応完了後、並びに前記重縮合反応の反応前及び反応途中の少なくとも1段階において当該反応系中に添加されてもよい。

本発明のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法において、前記ジエステル化反応において、前記ジエステル化反応系中に、前記リン化合物成分（2 a）の全量が、その反応前に添加され、或は、前記リン化合物成分（2 a）の一部が、前記ジエステル化反応の反応前に添加され、その残りの部分が前記ジエステル化反応の反応途中、及び反応の後、並びに、前記重縮合反応の反応前、及び反応途中の少なくとも1段階において、当該反応系中に添加されてもよい。

本発明のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂は、前記本発明に係るポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法により製造されたものである。

本発明のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂は、ヒンダートフェノール系酸化防止剤を、1重量%以下の含有量で更に含んでいることが好ましい。

本発明のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂に含まれるアンチモン元素及びゲルマニウム元素の含有量がそれぞれ5/1000モル%以下にコントロールされることが好ましい。

本発明のポリエステル樹脂は、前記本発明のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂を含むものである。

本発明のポリエステル繊維において、前記ポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂が、ポリエチレンテレフタレートの主成分として含むものであることが好ましい。

本発明のポリエステルフィルムは、前記本発明のポリ（エチレン

芳香族ジカルボキシレートエステル) 樹脂を含むものである。

本発明のポリエステルフィルムにおいて、前記のポリ(エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル) 樹脂がポリエチレンテレフタレートの主成分として含むことが好ましい。

本発明のボトル状ポリエステル成形体は、前記本発明のポリ(エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル) 樹脂を含むものである。

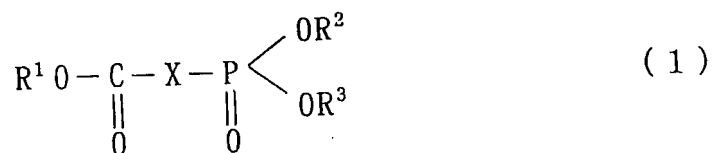
本発明のボトル状ポリエステル成形体において、前記のポリ(エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル) 樹脂が、ポリエチレンテレフタレートの主成分として含むことが好ましい。

#### 発明を実施するための最良の形態

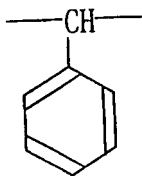
本発明方法において、芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのジエステルを、触媒系の存在下に重縮合して、ポリ(エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル)が製造される。

本発明方法に用いられる触媒系は、

(1) チタンアルコキシド、及びチタンアルコキシドと芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物からなる群から選ばれた少なくとも1種を含むチタン化合物成分と、(2 a) 下記一般式(1) :



[但し、上記一般式(1)において $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ はそれぞれ互に独立に、1~4個の炭素原子を含むアルキル基を表し、Xは $-\text{CH}_2-$ 基又は下記式(1 a)の基:

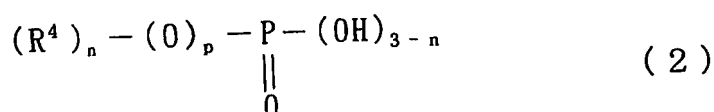


(1 a)

を表す]

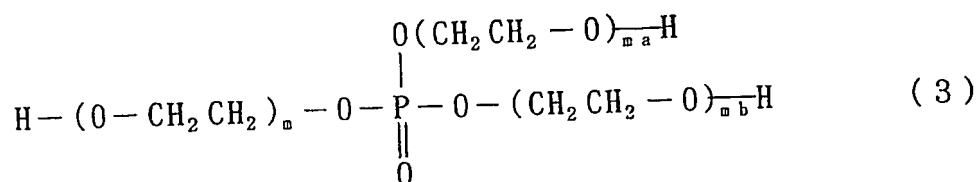
により表される少なくとも1種の化合物を含むリン化合物成分との未反応混合物及び反応生成物、並びに

前記チタン化合物成分(1)と、(2b)下記一般式(2)及び(3)：



[但し、上記式(2)において、 $R^4$ は2～18個の炭素原子を有するアルキル基又は6～20個の炭素原子を有するアリール基を表し、 $n$ は1又は2の整数を表し、 $n$ が1のときは $p$ は0又は1の整数を表し、 $n$ が2のときには $p$ は0を表す]

及び



[但し、上記式(3)において、 $m$ 、 $ma$ 及び $mb$ は、それぞれ互に独立に、1又は2の整数を表す]

により表される少なくとも1種のリン化合物を含むリン化合物成分との未反応混合物、

から選ばれた少なくとも1種を含むものである。

本発明方法に用いられる触媒系に含まれるチタン元素及びリン元素の含有量は、下記式(a)、(b)、及び(c)の要件が満されるように調整される。

$$2 \leq M_{Ti} \leq 15 \quad (a)$$

$$1 \leq (M_p / M_{Ti}) \leq 15 \quad (b)$$

$$10 \leq (M_{Ti} / M_p) \leq 100 \quad (c)$$

但し、上記式 (a), (b), (c) において、 $M_{Ti}$  は、前記触媒系に含まれるチタン元素のミリモル量値の、前記ポリ (エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル) 中のエチレン芳香族ジカルボキシレートエステル繰り返し単位の総モル量値に対する比を表し、 $M_p$  は触媒系に含まれるリン元素のミリモル量の、前記ポリ (エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル) 中のエチレン芳香族ジカルボキシレートエステル繰り返し単位の総モル量値に対する比を表す。

上記式 (a) において、 $M_{Ti}$  は、本発明方法のエステル交換反応及び重縮合反応に用いられたチタニウム化合物成分の全量に対応する値である。 $M_{Ti}$  の値は 2 以上 15 以下であることが好ましく、3 以上 10 以下であることがより好ましく、3 以上 6 以下であることが好ましい。 $M_{Ti}$  の値が 2 未満であると、目的ポリエステル樹脂の生産収量が不十分になることがあり、また、得られるポリエステルの分子量が所望値に及ばないことがある。また  $M_{Ti}$  値が 15 をこえると、得られるポリエステル樹脂の熱安定性が不十分になり、このポリエステル樹脂を高温における成形加工、例えば熔融紡糸、熔融フィルム成形又は熔融ボトル成形などに供すると、分子量が著しく低下し、所望の機械的特性を有する成形加工製品が得られないことがある。

上記式 (b) において、 $M_{Ti}$  の値は前記記載の通りであり、 $M_p$  の値は、本発明方法におけるエステル交換反応及び重縮合反応に用いられたリン化合物成分 (2 a) 又は (2 b) の全量に対応する値であり、この比  $M_p / M_{Ti}$  は 1 以上 15 以下であることが好ましく、2 以上 15 以下であることが好ましく、4 以上 10 以下であることがよ



り好ましい。比  $M_p / M_{Ti}$  が 1 未満の場合、得られるポリエステル樹脂の色調が黄味になることがあり、またそれが 15 をこえると、得られる触媒系のポリエステルを得るための重縮合活性が不十分になり、所望の分子量を有するポリエステルを得ることが困難になることがある。すなわち、 $M_p / M_{Ti}$  が 1 ~ 15 の範囲内にあると、得られる触媒系の芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのジエステルに対する重縮合活性が十分に高くなり、所望の分子量を有し、しかも色調の良好なポリエステル樹脂を得ることができる。

さらに、上記式 (c) において、 $M_{Ti}$  と  $M_p$  との和 ( $M_{Ti} + M_p$ ) は、10 以上 100 以下であることが好ましく、20 以上 70 以下であることがより好ましい。 $(M_{Ti} + M_p)$  が 10 未満であると、得られるポリエステル樹脂の品質の均一性及び成形加工性が不十分になり、例えば、得られたポリエステル樹脂を、静電印加法によるフィルム形成加工に供したとき、その生産収率が不十分になり、また、得られるフィルムの厚さが不均一になり、それによって、得られるフィルムの成形加工性が不十分になりかつ耐衝撃性が不十分になることがある。また、 $(M_{Ti} + M_p)$  の値が 100 をこえると、得られた触媒系に起因して、得られたポリエステル樹脂中に異物が発生し、その透明性を不十分なものにする。

本発明方法に用いられる芳香族ジカルボン酸は、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、5-スルホイソフタル酸金属塩、及び 5-スルホイソフタル酸オニウム塩から選ばれることが好ましい。

本発明方法は、前記芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのジエステルを、芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのジエステル化反応により製造する工程をさらに含んでもよい。

このジエステル化反応は、芳香族ジカルボン酸と、エチレングリ

コールとを、無触媒において、或は触媒（例えばアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩）の存在において、例えば0.05～0.20MPaの加圧下において、また、例えば、230～280℃の温度における反応条件下に行うことができる。

本発明方法の別の態様において、前記芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのジエステルを、芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと、エチレングリコールとのエステル交換反応により製造する工程がさらに含まれていてもよい。

このエステル交換反応において、芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルとエチレングリコールとを、160～260℃の温度、0.05～0.20MPaの加圧下において、触媒の存在下にエステル交換させる。

エステル交換反応時の圧力が、0.05MPa未満であると、チタン化合物成分（1）の触媒作用による反応の促進が不十分になることがあり、またそれが0.20MPaを超えると、副生成物としてジエチレングリコールが大量に発生することがあり、それによって、得られるポリマーの熱安定性などの特性が不満足なものになることがある。

本発明方法において、芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルを用いる場合、そのアルキル基は1～5個の炭素原子を有するものであることが好ましく、さらに好ましくはメチル基、エチル基、又はイソプロピル基などが用いられる。本発明方法に用いられる好ましい芳香族ジカルボン酸ジアルキルエステルは、ジメチルテレフタレート、ジメチルイソフタレート、ジメチルナフタレート、ジエチルテレフタレート、ジエチルイソフタレート、及びジエチルナフタレートから選ばれることが好ましい。

本発明方法において、前記エステル交換反応に供される芳香族カルボン酸のジアルキルエステルが、その全モル量の80モル%以上の

ジメチルテレフタレートを含んでいてもよい。

また前記エステル交換反応に供される芳香族カルボン酸ジアルキルエステル全量の70モル%以上が、ポリアルキレンテレフタレート  
を解重合して回収されたテレフタル酸ジアルキルであつてもよい。

但し、この場合前記回収テレフタル酸ジアルキルの2-ヒドロキシテレフタル酸の含有率は、2 ppm 以下にコントロールされることが好ましい。

本発明方法において、芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとジエステルを、芳香族ジアルキルエステルとエチレングリコールとのエステル交換反応により製造する場合、このエステル交換反応は、触媒の存在下に行われるが、このエステル交換反応用触媒として本発明方法に用いられる重縮合用触媒系の全部又は一部分を利用することができる。

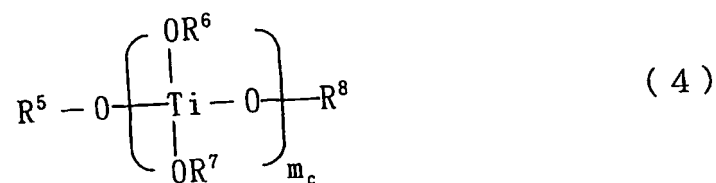
すなわち、本発明方法において、前記芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルとエチレングリコールとのエステル交換反応を、前記触媒系のうちの少なくともリン化合物成分(2a)又は(2b)と未反応の又はリン化合物成分(2a)と反応したチタン化合物成分(1)の存在下に行い、

このエステル交換反応により得られた、芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのジエステルを含有する反応混合物を、それに含まれる前記少なくとも未反応の、又は反応したチタン化合物成分(1)とともに、前記未反応の、又は反応したリン化合物成分(2a)或は未反応のリン化合物成分(2b)を含む触媒系の存在下に重縮合して、ポリ(エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル)樹脂を製造する。

本発明方法において、触媒系を構成するチタン化合物成分(1)は、チタンアルコキサイド、及び、チタンアルコキサイドと芳香族

多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物からなる群から選ばれた少なくとも1種を含むものである。

本発明において、触媒系を構成するチタン化合物成分(1)に用いられるチタンアルコキシドは、下記一般式(4)：



〔但し、上記式(3)において、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 及び $R^8$ は、それぞれ、互に独立に、2～10個の炭素原子を有するアルキル基及びフェニル基から選ばれた1員を表し、 $m_c$ は1～4の整数を表す〕  
により表されるチタン化合物から選ばれることが好ましい。このようなチタンアルコキシドとしては、テトライソプロポキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトラ $n$ -ブトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラフェノキシチタン、オクタアルキルトリチタネート、及びヘキサアルキルジチタネートなどが好ましく用いられる。

また、本発明方法において、触媒系を構成するチタン化合物成分(1)に用いられる芳香族多価カルボン酸は、下記一般式(5)：



〔但し、上記式(5)中 $n_a$ は、2～4の整数を表す〕  
の化合物から選ばれることが好ましい。

このような芳香族多価カルボン酸又はその無水物としては、フタル酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸、ピロメリット酸及びこれらの無水物から選ばれることがより好ましい。

前記チタンアルコキシドと、芳香族多価カルボン酸(又はその無

水物) とを反応させるには、前記芳香族多価カルボン酸又はその無水物を溶媒に混合してその一部または全部を溶媒中に溶解し、この混合液にチタンアルコキシドを滴下し、 $0^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度で30分以上、好ましくは $30 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度で40~90分間加熱することによって行われる。この際の反応圧力については特に制限はなく、常圧で充分である。なお、前記溶媒としては、芳香族多価カルボン酸又はその無水物の一部または全部を溶解し得るものから適宜に選択することができるが、好ましくは、エタノール、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ベンゼン及びキシレン等から選ばれる。

チタンアルコキシドと芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応モル比には限定はない。しかし、チタンアルコキシドの割合が高すぎると、得られるポリエステルの色調が悪化したり、軟化点が低下したりすることがあり、逆にチタンアルコキシドの割合が低すぎると重縮合反応が進みにくくなることがある。このため、チタンアルコキシドと芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応モル比は、 $2/1 \sim 2/5$ の範囲内にコントロールされることが好ましい。この反応によって得られる反応生成物を、そのまま前述のりん化合物(2a)との反応に供してもよく、或はこれを、アセトン、メチルアルコール及び/又は酢酸エチルなどからなる溶剤を用いて再結晶して精製した後、これをりん化合物成分(2a)と反応させてもよい。

本発明方法に用いられる触媒系の一態様において、チタン化合物成分(1)はりん化合物成分(2a)との未反応混合物又は反応生成物が用いられる。りん化合物成分(2a)は前記一般式(1)のりん化合物の少なくとも1種を含むものである。

一般式(1)のりん化合物(ホスホネート化合物)としてはカル

ボメトキシメタンホスホン酸、カルボエトキシメタンホスホン酸、カルボプロポキシメタンホスホン酸、カルボブトキシメタンホスホン酸、カルボメトキシホスホノフェニル酢酸、カルボエトキシホスホノフェニル酢酸、カルボプロトキシホスホノフェニル酢酸およびカルボブトキシホスホノフェニル酢酸の、ジメチルエステル類、ジエチルエステル類、ジプロピルエステル類およびジブチルエステル類から選ばれることが好ましい。

一般式(1)のリン化合物(ホスホネート化合物)は、チタン化合物成分(1)に対して、比較的緩やかに反応し、それによって、重縮合反応中のチタン化合物の触媒活性の持続時間を長くし、その結果、ポリエステル重縮合反応に添加する触媒系の添加量を少量にすることが可能となる。また、一般式(1)のリン化合物を含む触媒系に多量の安定剤を添加しても、得られるポリエステルの熱安定性を低下させることがなく、その色調を不良化することがない。

チタン化合物成分(1)とリン化合物成分(2a)との反応生成物を調製するには、例えば、式(1)の少なくとも1種のりん化合物からなるリン化合物成分(2a)と溶媒とを混合して、りん化合物成分(2a)の一部又は全部を溶媒中に溶解し、この混合液にチタン化合物成分(1)を滴下し、通常反応系を50℃～200℃、好ましくは70～150℃、の温度において1分間～4時間、好ましくは30分間～2時間、加熱することによって行われる。この反応において、反応圧力については格別の制限はなく、加圧下(0.1～0.5MPa)、常圧下、又は減圧下(0.001～0.1MPa)のいずれであってもよいが、通常常圧下において行われている。

また上記触媒調製反応に用いられる式(1)のりん化合物成分(2a)用溶媒は、前記りん化合物成分(2a)の少なくとも一部を溶解し得る限り格別の制限はないが、例えば、エタノール、エチレ

ングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ベンゼン、及びキシレン等から選ばれた少なくとも1種からなる溶媒が好ましく用いられる。特に、最終的に得ようとするポリエステルを構成しているグリコール成分と同一の化合物を溶媒として用いることが好ましい。

この触媒調製反応において、反応系中のチタン化合物成分(1)とりん化合物成分(2a)との配合割合は、得られる触媒に含まれる、チタン化合物成分(1)と、りん化合物成分(2a)との反応生成物において、チタン化合物成分(1)のチタン原子換算モル量( $m_{Ti}$ )の、りん化合物成分(2a)のりん原子換算モル量( $m_p$ )に対する反応モル $m_{Ti}/m_p$ が1:1~1:3、好ましくは1:1~1:2の範囲になるように設定される。

チタン化合物成分(1)と、りん化合物成分(2a)との反応生成物は、それを反応系から、遠心沈降処理又は濾過などの手段により分離された後、これを精製することなく、ポリエステル製造用触媒として用いてもよく、或は、この分離された反応生成物を、再結晶剤、例えばアセトン、メチルアルコール及び/又は水などにより再結晶して精製し、それによって得られた精製物を触媒として用いてもよい。また、前記反応生成物を、その反応系から分離することなく、反応生成物含有反応混合物をそのまま触媒含有混合物として用いてもよい。

本発明方法に用いられる触媒系において、チタン化合物成分(1)と、りん化合物成分(2a)とは、未反応混合物として用いられるもよく、この場合のチタン化合物成分(1)とりん化合物成分(2a)との配合割合は、チタン化合物成分(1)のチタン原子換算モル量( $m_{Ti}$ )のりん化合物成分(2a)のりん原子換算モル量( $m_p$ )に対する比 $m_{Ti}/m_p$ が、1:1~1:15であることが好ま

しく、1 : 2 ~ 1 : 10であることがさらに好ましい。

本発明方法に用いられる触媒系の他の態様において、チタン化合物成分(1)は、前記一般式(2)及び一般式(3)により表されるリン化合物から選ばれた少なくとも1種からなるリン化合物成分(2b)と混合されて用いられる。

前記一般式(2)のリン化合物の具体例として、pが0を表す場合、例えば、フェニルホスホン酸、メチルホスホン酸、エチルホスホン酸、プロピルホスホン酸、イソプロピルホスホン酸、ブチルホスホン酸、トリルホスホン酸、キシリルホスホン酸、ビフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アントリルホスホン酸、2-カルボキシフェニルホスホン酸、3-カルボキシフェニルホスホン酸、4-カルボキシフェニルホスホン酸、2, 3-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2, 4-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2, 5-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2, 6-ジカルボキシフェニルホスホン酸、3, 4-ジカルボキシフェニルホスホン酸、3, 5-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2, 3, 4-トリカルボキシフェニルホスホン酸、2, 3, 5-トリカルボキシフェニルホスホン酸、2, 3, 6-トリカルボキシフェニルホスホン酸、2, 4, 5-トリカルボキシフェニルホスホン酸、2, 4, 6-トリカルボキシフェニルホスホン酸等を挙げることができるが、中でもモノアリールホスホン酸が好ましい。

また一般式(2)のリン化合物の他の具体例として、pが1を表す場合、例えば、モノメチルホスフェート、モノエチルホスフェート、モノトリメチルホスフェート、モノ-n-ブチルホスフェート、モノヘキシルホスフェート、モノヘプチルホスフェート、モノノニルホスフェート、モノデシルホスフェート、モノドデシルホスフェート、モノフェニルホスフェート、モノベンジルホスフェート、



モノ（４－ドデシル）フェニルホスフェート、モノ（４－メチルフェニル）ホスフェート、モノ（４－エチルフェニル）ホスフェート、モノ（４－プロピルフェニル）ホスフェート、モノ（４－ドデシルフェニル）ホスフェート、モノトリルホスフェート、モノキシリルホスフェート、モノビフェニルホスフェート、モノナフチルホスフェート、モノアントリルホスフェート等を挙げる事ができる。

また前記一般式（３）のリン化合物の具体例としてはトリ（ヒドロキシエトキシ）ホスフェート、トリ（ヒドロキシエトキシエトキシ）ホスフェートを挙げる事ができる。

本発明方法に用いられる触媒系において、チタン化合物成分（１）と、リン化合物成分（２ｂ）とを、未反応混合物として用いられる。この場合のチタン化合物成分（１）のチタン原子換算モル量（ $m_{Ti}$ ）のリン化合物成分（２ｂ）のリン原子換算モル量（ $m_p$ ）に対する比  $m_{Ti}/m_p$  は １：１～１：１５であることが好ましく、１：２～１：１０であることがさらに好ましい。

上記一般式（１）、（２）及び（３）のリン化合物を含むリン化合物成分（２ａ）及び（２ｂ）は、芳香族ジカルボン酸ジアルキルエステルとエチレングリコールとのエステル交換反応において、チタン化合物成分（１）と反応生成物として、又は未反応混合物として共存していても、エステル交換反応に悪影響を及ぼすことなく、芳香族ジカルボン酸のエチレングリコールのジエステルの重縮合反応において、チタン化合物成分（１）とともに強い触媒活性を示す。

本発明のポリエステル製造方法において、芳香族ジカルボン酸のエチレングリコールジエステル、（又はその低重合体（オリゴマー）でもよい）からなる重合出発原料が、前記触媒の存在下に重縮合される。

一般に上記重縮合反応は、230～320℃の温度において、常圧下、又は減圧下、好ましくは0.05Pa～0.2MPa、において、或はこれらの条件を組み合わせ、15～300分間重縮合することが好ましい。

本発明方法において、前記触媒系が、前記チタン化合物成分（1）と、リン化合物成分（2a）又は（2b）との未反応混合物からなる場合、

前記チタン化合物成分（1）の全量が、前記エステル交換反応の開始前又は開始の際に当該反応系中に添加され、

前記リン化合物成分（2a）又は（2b）の全量が、前記エステル交換反応により得られた反応系中に、その前記重縮合反応開始前又は開始時に添加されてもよい。

また前記触媒系が前記チタン化合物成分（1）とリン化合物成分（2a）との反応生成物からなる場合、その全量が前記エステル交換反応の開始前又は開始のときに当該反応系中に添加され、

前記エステル交換反応の完了の後、その反応混合物が前記重縮合反応に供されてもよい。

また本発明方法において、芳香族ジカルボン酸のエチレングリコールジエステルがエステル交換反応により調製される場合、前記エステル交換反応において、前記チタン化合物成分（1）の1部分、又は前記チタン化合物成分（1）とリン化合物成分（2a）との反応生成物の1部分、又は前記リン化合物成分（2a）の1部分が、当該反応系中に、このエステル交換反応の前に添加され、残りの部分が前記エステル交換反応の反応途中及び反応完了後、並びに前記重縮合反応の反応前及び反応途中の少なくとも1段階において当該反応系中に添加されてもよい。

また本発明方法において、芳香族ジカルボン酸のエチレングリコールジエステルが、ジエステル化反応により調製される場合、前記

ジエステル化反応において、前記ジエステル化反応系中に、前記リン化合物成分（2a）の全量が、その反応前に添加され、或は、前記リン化合物成分（2a）の1部分が前記ジエステル化反応前に添加され、その残りの部分が、前記ジエステル化反応の反応の途中、及び反応の後、並びに前記重縮合反応の反応前、及び反応途中の少なくとも1段階において、当該反応系中に添加されてもよい。

上記本発明方法により、使用された触媒系に起因する異物の形成がなく、又は少なく、色調の良好なポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂が得られる。

本発明の上記ポリエステル樹脂は、必要により反応安定剤、例えばトリメチルホスフェートをポリエステル製造における任意の段階で加えてもよく、さらに必要により、反応系に酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、蛍光増白剤、艶消剤、整色剤、消泡剤、その他の添加剤の1種以上を配合してもよい。特に、ポリエステル中には、少なくとも1種のヒンダードフェノール化合物を含む酸化防止剤が含まれることが好ましいが、その含有量は、ポリエステルの質量に対して、1質量%以下であることが好ましい。その含有量が1質量%をこえると、酸化防止剤自身の熱劣化により、得られた生成物の品質を悪化させるという不都合を生ずることがある。本発明のポリエステルに用いられる酸化防止剤用ヒンダードフェノール化合物は、ペンタエリスリトールーテトラエキス〔3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、3, 9-ビス〔2-〔3-（3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）プロピオニルオキシ〕-1, 1-ジメチルエチル〕-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカン、1, 1, 3-トリス（2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル）ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス

(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、1, 3, 5-トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンゼン) イソフタル酸、トリエチルグリコールービス〔3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート〕、1, 6-ヘキサンジオールービス〔3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート〕、2, 2-チオージエチレンービス〔3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート〕、オクタデシル〔3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート〕などから選ぶことができる。またこれらヒンダードフェノール系酸化防止剤とチオエーテル系二次酸化防止剤とを併用して用いることも好ましく実施される。

上記ヒンダードフェノール系酸化防止剤のポリエステルへの添加方法には特に制限はないが、好ましくはエステル交換反応、またはエステル化反応の終了後、重縮合反応が完了するまでの間の任意の段階で添加される。

さらに、得られるポリエステルの色調を微調整するために、ポリエステルの製造段階において、その反応系中にアゾ系、トリフェニルメタン系、キノリン系、アントラキノ系、フタロシアニン系等の有機青色顔料及び無機青色顔料の1種以上からなる整色剤を添加することができる。なお、本発明の製造方法においては、当然のことながら、ポリエステルの熔融熱安定性を低下させるコバルト等を含む無機青色顔料を整色剤としては用いる必要はない。従って本発明方法により得られるポリエステルには実質的にコバルトが含まれていないものとなる。

本発明方法によって得られるポリエステルにおいて、通常、ハンター型色差計より得られるL値が80.0以上、b値が-2.0 ~ 5.0 の

範囲にあるものである。ポリエステルのL値が80.0未満であると、得られるポリエステルの白色度が低くなるため実用に供し得る高白色度成形物を得ることができないことがある。また、b値が-2.0未満であると、得られるポリエステルの黄味は少ないが、青味が増し、またb値が5.0を越えると、得られるポリエステルの黄味が強くなるため、実用上有用な成形物の製造に供することができないことがある。本発明方法により得られるポリエステルのL値は好ましくは82以上、特に好ましくは83以上であり、b値の好ましい範囲は-1.0~4.5であり、特に好ましくは0.0~0.4である。

なお、本発明方法により得られるポリエステルのL値およびb値は、下記の方法により測定される。すなわち、ポリエステルの試料を290℃、真空下で10分間溶融し、これをアルミニウム板上において、厚さ $3.0 \pm 1.0$ mmのプレートの形状に成形し、このプレート状ポリエステル試験片をただちに氷水中で急冷し、このプレート状試験片を、160℃において1時間乾燥し、次にこれに結晶化処理を施し、その後、プレート状試験片を色差計調整用の白色標準プレート上に置き、この標準プレート上のプレート状試験片の表面の色調を色差計、例えばミノルタ社製ハンター型色差計CR-200を用いて測定する。

本発明におけるポリエステルの固有粘度には制限はないが、0.50~1.0の範囲にあることが好ましい。該固有粘度がこの範囲内にあると、溶融成形が容易で、且つそれから得られる成形物の強度も高いものとなる。前記固有粘度のさらに好ましい範囲は、0.52~0.9であり、特に好ましくは0.05~0.8である。

ポリエステルの固有粘度は、供試ポリエステルのオルソクロロフェノールに溶解し、35℃の温度において測定される。

なお、固相重縮合により得られたポリエステルは、一般的ボトル

などに利用する場合が多く、そのため、ポリエステル中に含まれ、0.70~0.90の固有粘度を有する。前記芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのエステルの環状三量体の含有量が 0.5wt%以下であり、かつアセトアルデヒドの含有量が 5 ppm 以下であることが好ましい。

本発明方法によって得られるポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂は、それに不純物として含まれるアンチモン元素及びゲルマニウム元素の含有量は、5 / 1000モル%以下にコントロールされていることが好ましく、より好ましくは 2 / 1000ミリモル%である。

ポリエステル中に含まれるアンチモン元素及びゲルマニウム元素の含有量が 5 / 1000モル%をこえると、得られるポリエステルには、アンチモン元素特有のくすみ黒ずみが生じ、さらに、ゲルマニウム元素の含有は、得られるポリエステルの製造コストが高くなるという不都合を生ずることがある。

上記のように、ポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂中の、アンチモン元素及びゲルマニウム元素の含有量を、5 / 1000モル%以下にコントロールするためには、重縮合に供される芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのジエステルに含まれるアンチモン元素及びゲルマニウム元素の含有量をコントロールすることによって達成される。

前記本発明のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂からポリエステル繊維を製造することができる。

この場合、前記ポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂が、ポリエチレンテレフタレートの主成分として含むことが好ましい。

また、前記本発明のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエ

ステル) 樹脂からポリエステルフィルムを製造することができる。

この場合、前記ポリ(エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル) 樹脂がポリエチレンテレフタレートの主成分として含むことが好ましい。

さらに前記本発明のポリ(エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル) 樹脂からボトル状ポリエステル成形体を製造することができる。

この場合、前記ポリ(エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル) 樹脂が、ポリエチレンテレフタレートの主成分として含むことが好ましい。

本発明方法の態様(1)において、重縮合原料として好ましくは80質量%以上、より好ましくは85質量%以上のエチレンテレフタレートを含む芳香族ジカルボン酸エチレングリコールエステルを用い、そのアンチモン元素及びゲルマニウム元素の含有量を5/1000モル%以下に制限し、前記触媒系を用い、それを前記要件(a)、(b)及び(c)を満たすように規制してポリエチレンテレフタレート樹脂を製造する。この態様(1)において、芳香族ジカルボン酸のエチレングリコールエステルをエステル交換反応により製造する際に、芳香族ジカルボン酸のアルキルエステルの80モル%以上をジメチルテレフタレートが占めるようにし、このエステル交換反応において、本発明方法に用いられる触媒系のチタン化合物成分(1)の1部分又は全量をエステル交換反応系に添加して、0.05~0.20MPaの加圧下において、エステル交換反応を行い、得られた芳香族ジカルボン酸エチレングリコールエステルを重縮合に供する。

この態様(1)において得られるポリエチレンテレフタレート樹脂は、80重量%以上、好ましくは85重量%以上がポリエチレンテレフタレート樹脂を含むものであり、ポリエチレンテレフタレート樹

脂以外の他の樹脂を、混合したものであってもよい。また、このポリエチレンテレフタレート樹脂とは、エチレンテレフタレート構造を主たる繰返し単位として有するポリエステルを意味する。なおここでいう主たる繰返し単位とは、全繰返し単位の80モル%以上、好ましくは85モル%以上が、エチレンテレフタレート成分からなるものである。ポリエチレンテレフタレート樹脂がエチレンテレフタレート成分以外の第3成分を共重合したものである場合、第3成分（共重合成分）としては、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、イソフタル酸、フタル酸等の如きテレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等の如き脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の如き脂環族ジカルボン酸を用いることができる。

本態様（1）のポリエステル樹脂の固有粘度（o-クロロフェノール、35℃）は、0.50~0.80の範囲にあることが好ましく、さらに0.55~0.75、特に0.60~0.70の範囲が好ましい。

この態様（1）のポリエチレンテレフタレート樹脂は、例えばフィルムへの成形に用いられる場合、その取扱い性を向上させるために、平均粒径0.05~5.0 $\mu$ mの不活性粒子を滑剤として0.05~5.0重量%程度含有してもよい。この際、本発明のポリエチレンテレフタレート樹脂の特徴として、高い透明性を維持するためには、添加される不活性粒子の粒径は小さい程好ましく、またその添加量はできる限り少ないことが好ましい。溶剤として用いられる不活性粒子としては、コロイダルシリカ、多孔質シリカ、酸化チタン、炭酸カルシウム、燐酸カルシウム、硫酸バリウム、アルミナ、ジルコニア、カオリン、複合酸化物粒子、架橋ポリスチレン、アクリル系架橋粒子、メタクリル系架橋粒子、シリコーン粒子などが挙げられる。また、このポリエチレンテレフタレート樹脂がフィルム、繊維、ボ



トルなど各成形品に用いられる場合、その要求に応じて、酸化防止剤、熱安定剤、粘度調整剤、可塑剤、色相改良剤、核剤、紫外線吸収剤などの各種機能剤を含有していてもよい。

本発明の態様（２）において、チタン化合物成分（１）とリン化合物成分（２ a）との未反応混合物又は反応生成物からなる触媒系を用い、テレフタル酸アルキルジエステル、好ましくはジメチルテレフタレート、とエチレングリコールとのエステル交換反応（圧力：0.05～0.20MPa）によりテレフタル酸とエチレングリコールとのジエステルを調製し、さらにこれを重縮合して、ポリエチレンテレフタレート樹脂を製造する。このとき触媒系の組成は、前記要件（a）、（b）、（c）が満たされるようにコントロールされる。上記ポリエチレンテレフタレート樹脂からポリエステル繊維が製造される。

上記ポリエステル樹脂の固有粘度は、0.40～0.80の範囲にあることが好ましく、さらに0.45～0.75、特に0.50～0.70の範囲が好ましい。固有粘度が0.40未満であると、繊維の強度が不足するため好ましくない。他方、固有粘度が0.80を越えると、原料ポリマーの固有粘度を過剰に引き上げる必要があり不経済である。

本発明方法の態様（２）において、ポリエステル繊維の製造方法には特に限定はなく、従来公知のポリエステルの溶融紡糸する方法を用いることができる。例えばポリエステルの270℃～300℃の範囲で溶融し、溶融紡糸の速度を400～5000m／分にコントロールして紡糸することが好ましい。紡糸速度がこの範囲にあると、得られる繊維の強度も十分なものであると共に、安定して巻き取りを行うこともできる。また延伸はポリエステル繊維を巻き取ってから、あるいは一旦巻き取ることなく連続的に延伸処理することによって、延伸糸を得ることができる。さらに本発明のポリエステル繊維には

、その風合いを柔軟にするためにアルカリ減量処理を施してもよい。

上記ポリエステル繊維を製造する際において、紡糸用口金の紡糸口の形状について制限は無く、円形、非円形のいずれでもよく、また中空繊維用紡糸口であってもよい。

本発明の態様（３）において、芳香族ジカルボン酸、例えばテレフタル酸とエチレングリコールとのジエステル又はそのオリゴマーを、例えば高純度テレフタル酸と、エチレングリコールをエステル化反応させ製造し、これを、重縮合反応に供し、前記一般式（４）で表されるチタンアルコキシドからなるチタン化合物成分と、式（１）で表されるリン化合物からなるリン化合物成分とをグリコール溶媒中で加熱反応させて得られた反応生成物からなる重縮合触媒系の存在下に重縮合させてポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂を製造する。このポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂をフィルム形成工程に供して、ポリエステルフィルムを製造する。

本態様（３）において、使用される触媒系に含まれるリン原子のチタン原子に対するモル比は、１．０以上 ８．０未満であることが好ましく、２．０以上 ７．０未満であることがより好ましい。

反応生成物中に未反応のチタン化合物成分（１）が混在すると、これが得られるポリエステル樹脂の色調を、不満足なものにすることがあり、また反応生成物中に未反応のリン化合物成分（２ a）が混在すると、これが、テレフタル酸のエチレングリコールエステルの重縮合反応を、阻害することがある。

また、チタン化合物成分（１）とリン化合物成分（２ a）との反応は、チタン化合物成分（１）と、リン化合物成分（２ a）と、グリコール溶媒とを混合し、この混合物を加熱することによって進行

する。反応生成物は通常、溶液状態で存在する。特に反応を均一に進行させるためには、チタン化合物成分（１）と、リン化合物成分（２a）のそれぞれのグリコール溶媒溶液を調製し、これらを混合し加熱させる方法が好ましい。また、反応温度が常温では、反応が不十分であったり、反応に過大に時間を要するという問題があるので、均一にかつ効率よく反応生成物を得るには、50℃～200℃の温度で反応させることが好ましく、反応時間は、1分～4時間が好ましい。具体的な反応温度は、例えば、グリコールとしてエチレングリコールを用いる場合、50℃～150℃であることが好ましく、ヘキサメチレングリコールを用いる場合には100℃～200℃が好ましい範囲であり、又、反応時間は、30分～2時間ですることがより好ましい。

本態様（３）に用いられる触媒系は前記要件（a）、（b）、（c）を満たしていることが好ましい。

本態様（３）においてポリエステルフィルムは、ポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂を溶融押出し、急冷して未延伸フィルムとし、この未延伸フィルムを２軸方向に延伸することにより製造できる。なお、延伸処理後、必要に応じて熱固定処理や弛緩熱処理を施してもよい。

芳香族ジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体を用いることができる。

また、芳香族ジカルボン酸とともに、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸も少量ならば併用することができ、これらはそのエステル形成性誘導体であって

もよい。一方、エチレングリコールとともに、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、ドデカメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノールなどの脂環族グリコール、ビスフェノール、ハイドロキノン、2, 2-ビス(4- $\beta$ -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン類などの芳香族ジオールも少量ならば(10モル%以下)エチレングリコールと併用することができる。

さらに、芳香族ジカルボン酸とともにトリメシン酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールメタン、ペンタエリスリトールなどの多官能性化合物を少量(1モル%以下)ならば使用してもよい。

本態様(3)において、ポリエステルフィルムを構成するポリエステルは、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体が、芳香族ジカルボン酸 100モル%に対して、80モル%以上、好ましくは90モル%以上となるような量で用いられ、エチレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体が脂肪族グリコール 100モル%に対して、80モル%以上、好ましくは90モル%以上となるような量で用いられたポリエチレンテレフタレートであることが好ましい。特に原料として用いる全ジカルボン酸成分の80モル%以上がテレフタル酸であるように、エステル化反応を経由して製造されたポリエチレンテレフタレートが好ましい。テレフタル酸を原料物質に使用するポリエチレンテレフタレートは、ジメチルテレフタレートを原料とするポリエチレンテレフタレートに比較し、エステル交換反応触媒が不要となり、それに伴ってエステル交換反応触媒を失活させるために添加する安定剤が必要ない。その結果、安定剤として添加するリン化合物とチタン化合物との間で発生する相互作用が抑制され、チタ

ン化合物の添加量を減らせるという利点がある。

エステル化反応を経由してポリエステルを製造する方法について、さらに詳述する。

#### (エステル化工程)

まず、ポリエステルを製造するに際して、芳香族ジカルボン酸と、脂肪族グリコールをエステル化させる。具体的には、芳香族ジカルボン酸と、脂肪族グリコールとを含むスラリーを調製する。なお、このスラリーには、芳香族ジカルボン酸 1 モルに対して、通常 1.1～ 1.6モル、好ましくは 1.2～ 1.4モルの脂肪族グリコールが含まれる。そして、このスラリーは、エステル化反応工程に連続的に供給される。

エステル化反応は、反応物を自己循環させながら一段で実施する方法又は、2つ以上のエステル化反応基を直列に連結し実施する方法が好ましく、いずれも脂肪族グリコールが還流する条件下で、反応によって生成した水を精留塔で系外に除去しながら行う。

反応物を自己循環させながら一段で連続的にエステル化を行う場合の反応条件は、通常、反応温度が 240～ 280℃、好ましくは 250～ 270℃であり、反応圧力は常圧～0.3MPaの条件下で行われ、エステル化率が通常90%以上、好ましくは95%以上になるまで反応させることが望ましい。

このエステル化工程により、芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールとのエステル化反応物（オリゴマー）が得られ、このオリゴマーの重合度は好ましくは4～10の範囲である。このようにして得られたオリゴマーは、下記重縮合工程に供給される。

#### (重縮合工程)

重縮合工程では、前述の重縮合触媒系の存在下に、エステル化工程で得られたオリゴマーを、かつポリエステルの融点以上の温度（

通常 240～280℃) に減圧下で加熱し、重縮合させる。この重縮合反応では、未反応の脂肪族グリコール及び重縮合で発生する脂肪族グリコールを反応系外に留去させながら行われることが望ましい。

重縮合反応は、1槽で行ってもよく、複数の槽に分けて行ってもよい。例えば、重縮合反応が2段階で行われる場合には、第1槽目の重縮合反応は、反応温度が245～290℃、好ましくは260～280℃、圧力が100～1kPa、好ましくは50～2kPaの条件下で行われ、最終第2槽での重縮合反応は、反応温度が265～300℃、好ましくは270～290℃、反応圧力は通常1000～10Paで、好ましくは500～30Paの条件下で行われる。

このようにして、ポリエステルフィルムを構成するポリエステルを製造することができ、得られたポリエステルは、通常、熔融状態で押出しながら、冷却後、粒状(チップ状)のものとする。この際、得られたポリエステルの極限粘度(以下、IVと称することがある。)は0.40～0.80dl/g、さらに0.50～0.70dl/gであることが望ましい。

本発明のポリエステルフィルムは、単層でも二層以上の層からなる積層フィルムであってもよい。なお、積層フィルムの場合、一つ以上の層が、本発明のポリエステルフィルムからなる層であればよく、全ての層が本発明のポリエステルフィルムからなる層であるものが好ましい。

フィルムへ成形する際の延伸条件などの製造条件は、目的とするフィルムの表面特性、密度、熱収縮率等の物性に応じて、適宜選択すればよい。例えば、前出の未延伸フィルムを一軸方向(縦方向または横方向)に $[T_g - 10] \sim [T_g + 60]$ ℃の温度(但し、 $T_g$ : ポリエステルのガラス転移点温度)で2.5倍以上、好ましくは3倍以上の倍率で延伸し、次いで上記延伸方向と直角方向に $T_g \sim [T_g + 70]$

℃の温度で 2.5倍以上、好ましくは 3 倍以上の倍率で延伸させるのが好ましい。更に必要に応じて縦方向およびまたは横方向に再度延伸してもよい。縦方向と横方向の延伸倍率を掛けた面積延伸倍率は、9 倍以上が好ましく、12~35倍が更に好ましく、15~30倍が特に好ましい。また、延伸処理をしたのち、熱固定処理をしても良いし、必要に応じて熱固定処理の前または後に弛緩熱処理を施しても良い。熱固定処理の温度は、 $[T_g+70] \sim [T_m-10]$ ℃の温度（但し、 $T_m$ ：ポリエステル融点）、例えば 180~ 250℃の温度で行うのが好ましく、その際の熱固定時間は 1 ~60秒が好ましい。

本発明のポリエステルフィルムは、その取扱い性を向上させるために、平均粒径0.05~ 5.0  $\mu m$ の不活性粒子を滑剤として0.05~ 5.0重量%程度添加されていてもよい。添加する不活性粒子としては、前述のように、たとえばコロイダルシリカ、多孔質シリカ、酸化チタン、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、アルミナ、ジルコニア、カオリン、複合酸化物粒子、架橋ポリスチレン、アクリル系架橋粒子、メタクリル系架橋粒子、シリコーン粒子などが挙げられる。

本発明の態様（4）において、芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルとエチレングリコールとを、前記触媒系の存在下にエステル交換反応し、次いで重縮合反応させてポリエステル樹脂を製造するに当り、前記芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルの70重量%の部分として、ポリアルキレンテレフタレートを経重合して回収されたテレフタル酸ジメチルを使用する。このとき、触媒系を、前記要件（a）、（b）及び（c）を満足するように調製し使用することが好ましい。

本態様（4）において、解重合に供されるポリアルキレンテレフタレートは、ポリエチレンテレフタレートが好ましく、特に、回収

されたボトル、回収されたポリエステル繊維製品、回収されたポリエステルフィルム製品、更にはこれら製品の製造工程において発生する屑ポリマーなど、回収されたポリエステルが好ましく用いられる。また、ポリアルキレンテレフタレートを解重合することによって得られたテレフタル酸ジメチルが70重量%未満の場合、最終的に得られるポリエステル、あるいはポリエステル繊維中に含まれる成分の内、回収されたテレフタル酸ジメチルに由来する成分の比率が50%を下回ってしまう為、環境にやさしい製品であるという印象が弱くなり好ましくない。ポリアルキレンテレフタレートを解重合することによって得られたテレフタル酸ジメチルは好ましくは80重量%以上、さらに好ましくは90重量%以上である。

本発明に用いる、ポリアルキレンテレフタレートを解重合することによって得られたテレフタル酸ジメチルの製造方法については特に限定はないが、例えば、ポリエチレンテレフタレートをエチレングリコールで解重合した後、メタノールでエステル交換反応し、得られたテレフタル酸ジメチルを再結晶や蒸留で精製する方法が挙げられる。ポリアルキレンテレフタレートを解重合することによって得られたテレフタル酸ジメチル中の不純物のうち、2-ヒドロキシテレフタル酸の含有量は2 ppm 以下であることが好ましい。

上記方法により製造されたポリエステルの、繊維、フィルム、ボトルなどの製造に使用することができる。繊維の製造方法は前記態様(2)に記載の方法を用いることができ、フィルムは、前記態様(3)に記載の方法を用いることができる。

本発明の態様(5)において、本発明方法によりポリエチレンテレフタレートフィルムが製造される。このとき、原料として使用されるテレフタル酸(TA)は、それに含まれる不純物の含有率を、テレフタル酸モノメチル(MMT)含有率:1000ppm 以下、4-カルボキ



シベンズアルデヒド (4-CBA) と、パラトルイル酸 (p-TA) と安息香酸 (BA) と、ヒドロキシテレフタル酸ジメチル (HDT) との合計含有率: 1 ppm 以下にコントロールする。上記テレフタル酸は、使用済みのポリエステル包装材料をアルキレングリコール中において加熱解重合し、解重合生成物をメタノールでエステル交換反応処理して得られたテレフタル酸ジメチル (DMT) を加水分解することにより得られたものであってもよい。また、重縮合触媒系は、前記一般式 (4) のチタンアルコキシドと、一般式 (1) のリン化合物との反応生成物を使用する。この触媒中のリン原子の含有モル量とチタン原子の含有モル量との比は 1.0 以上 8.0 未満であることが好ましい。

本態様 (5) において、MMT の含有量が 1000 ppm 以下のテレフタル酸を得るためには DMT の加水分解反応は温度 230 ~ 260 °C、圧力 3.0 ~ 4.6 MPa (ゲージ圧) であることが好ましく、より好ましくは 250 ~ 260 °C、圧力 4.0 ~ 4.6 MPa (ゲージ圧) で、2 ~ 3 時間処理する。なお、加水分解反応によって生成した MeOH はストリッピング蒸気を反応器に導入することにより副生成物として生成するジメチルエーテルと一緒に除去する。

前記加水分解反応によって形成された TA を、水中に懸濁又は溶解させ、反応器から排出し、かつ複数回の晶出処理を施して、固液分離法により捕集する。得られた TA ケークを、乾燥、粉碎してスラリー化したのち、これをエステル化反応及び重縮合反応に供することができる。

上記方法により得られたテレフタル酸の MMT 含有量は 1000 ppm 以下であり、また 4-CBA, p-TA, BA 及び HDT の合計含有量は 1 ppm 以下であり、フィルム用ポリエステルとして好適なものである。

TA 中に、1000 ppm 未満の MMT が含有されていることより、重縮合

反応によって得られるポリエチレンテレフタレートのグリコール末端が封鎖され熱安定性は向上するが、それが1000ppm をこえると、得られるポリエチレンテレフタレートの透明性を低下させることがある。

この態様（5）のポリエチレンテレフタレート樹脂において、TA成分が全酸成分を基準として85モル%以上を占め、エチレングリコール成分が、全ジオール成分を基準として85モル%以上を占めていることが好ましい。

態様（5）のポリエチレンテレフタレート樹脂に含まれていてもよい、ポリエチレンテレフタレート以外のポリ（アルキレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の合計含有量は15モル%以下であり、その酸成分は、2，6-ナフタレンジカルボン酸、2，7-ナフタレンジカルボン酸、1，5-ナフタレンジカルボン酸、1，7-ナフタレンジカルボン酸、その他のナフタレンジカルボン酸の異性体、イソフタル酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸等のような芳香族ジカルボン酸成分、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸等のような脂環式ジカルボン酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸のような脂肪族ジカルボン酸成分、 $p$ - $\beta$ -ヒドロキシエトキシ安息香酸、 $\epsilon$ -オキシカプロン酸等のようなオキシ酸等の二官能性カルボン酸成分から選ぶことができ、またエチレングリコール以外のジオール成分は、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、1，1-シクロヘキサンジメタノール、1，4-シクロヘキサンジメタノール、2，2-ビス（4'- $\beta$ -ヒドロキシフェニル）プロパン、ビス（4'- $\beta$ -ヒドロ

キシエトキシフェニル) スルホン等から選ばれる少なくとも1種以上であってもよく、更に、3官能以上の多官能化合物が10%以下の範囲で共重合されていてもよい。

態様(5)において、上述の方法によって得られたポリエステル樹脂を、溶融押出し、急冷して未延伸フィルムを作製し、この未延伸フィルムを2軸方向に延伸することにより延伸ポリエステルフィルムが製造される。なお、延伸処理後、このフィルムは必要に応じて熱固定処理及び/又は弛緩熱処理を施してもよい。

本発明の態様(6)において、使用済みポリエステル材料に解重合、エステル交換処理、加水分解処理を施して回収されたテレフタル酸ジメチルを、70重量%の含有率で含むアルキル芳香族ジカルボキシレートエステルと、エチレングリコールとを、前記触媒系の一部の存在下にエステル交換処理し、次の反応系に触媒系の残りの部分を追加して、前記エステル交換反応により得られたエステル又はそのオリゴマーを重縮合し、得られたポリエステル樹脂が、ポリエステルフィルムを製造する。この場合使用される触媒系は、チタン化合物成分(1)と、リン化合物成分(2a)との混合物が用いられ、エステル交換反応において、チタン化合物成分(1)が触媒として用いられ、得られたエステル又はそのオリゴマーの重縮合反応に際して、リン化合物成分(2a)がさらに添加される。この触媒系は前記要件(a)、(b)及び(c)を満たすことが好ましい。また得られるポリエステル樹脂においてエチレンテレフタレート繰り返し単位の含有量が、全エステル繰り返し単位量の80モル%以上であることが好ましい。ポリエステル樹脂中の非エチレンテレフタレート繰り返し単位のジカルボン酸成分及びジオール成分は、それぞれ態様(5)に記載のものであってもよい。

本態様(6)の製造方法においては、ポリアルキレンテレフタレ

ートを解重合することによって得られたテレフタル酸ジメチルを、ポリエステル原料である芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルとして、ポリエステルを構成する全酸成分の50モル%以上の含有率で用いることが好ましい。

ここで、該ポリアルキレンテレフタレートとしてはポリエチレンテレフタレートが好ましく、特に回収されたPETボトル、回収されたポリエステル繊維製品、回収されたポリエステルフィルム製品、更にはこれら製品の製造工程において発生する屑ポリマーなど回収されたポリエステルが好ましく用いられる。

また、ポリアルキレンテレフタレートを解重合することによって得られたテレフタル酸ジメチルが70質量%未満の含有率で用いられた場合、最終的に得られるポリエステル、あるいはポリエステルフィルム中に含まれる成分の内、回収されたテレフタル酸ジメチルに由来する成分の比率が50モル%を下回ってしまうので、使用済みポリエステル製品の再利用効率が不十分になる。ポリアルキレンテレフタレートを解重合することによって得られたテレフタル酸ジメチルは、全芳香族ジカルボン酸ジアルキルエステルの全量に対して、80重量%以上の含有率で用いられることが好ましく更に好ましくは90重量%以上である。

リサイクルによって得られたテレフタル酸ジメチルを用いる場合、その製造方法については特に限定はないが、例えば、ポリエチレンテレフタレートをエチレングリコールで解重合した後、メタノールでエステル交換反応し、得られたテレフタル酸ジメチルを再結晶や蒸留で精製する方法が挙げられる。ここで、ポリアルキレンテレフタレートを解重合することによって得られたテレフタル酸ジメチル中の不純物については、2-ヒドロキシテレフタル酸の含有量が2 ppm 以下であることが好ましい。

ポリエステルフィルムに用いられるポリエステルの固有粘度は、0.50～0.80の範囲にあることが好ましく、更に0.55～0.75、特に0.60～0.70の範囲が好ましい。固有粘度がこの範囲内にあるときには、フィルムの強度も十分であるとともに、原料ポリマーの固有粘度を過剰に引き上げることもなく、経済的である。

また、このポリエステルフィルムの製造方法には特に限定は無く、前記ポリエステル樹脂を熔融押し出し、急冷して未延伸フィルムを作製し、この未延伸フィルムを2軸方向に延伸することにより製造できる。なお、延伸処理後、必要に応じて熱固定処理及び／又は弛緩熱処理を施してもよい。

本発明の態様（7）において、エチレンテレフタレート構造を、主たる繰返し単位として有するポリエステル樹脂の製造に当り、その触媒系として、チタン化合物成分（1）と、一般式（2）又は（3）のリン化合物の少なくとも1種からなるリン化合物成分（2b）との混合物を使用する。チタン化合物成分（1）に用いられるチタンアルコキシドは、一般式（4）の化合物から選ばれることが好ましい。また、この態様（7）に用いられる触媒系は、前記要件（a）、（b）及び（c）を満たすものであることが好ましい。

また、態様（7）において、テレフタル酸のエチレングリコールエステル又はそのオリゴマーは、テレフタル酸ジアルキルエステルと、エチレングリコールとのエステル交換反応により製造されることが好ましく、テレフタル酸ジアルキルエステルはテレフタル酸ジメチルであることが好ましい。前記エステル交換反応に供されるテレフタル酸ジメチルの一部分又は全部が、ポリエステル樹脂、好ましくはポリエチレンテレフタレート樹脂の成形製品（繊維、フィルム、ボトルなど）から再生されたものであってもよい。

この態様（7）の方法により得られたポリエステルは、繊維の製

造に用いられる。このようなポリエステル固有粘度（オ－クロロフェノール、35℃）は、0.40～0.80の範囲にあることが好ましく、更に0.45～0.75、特に0.50～0.70の範囲が好ましい。固有粘度が0.40未満であると、得られる繊維の強度が不足するため好ましくない。他方、固有粘度が0.80を越えると、得られるポリエステルを熔融紡糸に供したとき、ポリエステルの溶融体の粘度が過剰に高くなることがある。

態様（7）のポリエステル樹脂からポリエステル繊維を形成するには、態様（4）において用いられる方法を用いればよい。

## 実施例

本発明を、下記実施例によりさらに説明する。

下記実施例及び比較例において、製造されたポリエステル樹脂、繊維及びフィルムについて、下記の試験を行った。

### 1. 固有粘度：

ポリエステル 0.6 g をオルトクロロフェノール 50 ml 中に加熱溶解した後、室温に冷却し、得られたポリエステル溶液の粘度を、オストワルド式粘度管を用いて 35℃ の温度条件で測定し、得られた溶液粘度のデータから当該ポリエステルの固有粘度（IV）を算出した。

### 2. ポリマー色調（カラー L 値及びカラー b 値）：

ポリマー試料を 290℃、真空下で 10 分間溶融し、これをアルミニウム板上で厚さ  $3.0 \pm 1.0$  mm のプレートに成形後ただちに氷水中で急冷し、このプレートを 160℃ で 1 時間、乾燥結晶化処理した後、これを色差計調整用の白色標準プレート上に置き、供試プレート表面のカラー L 値及び b 値を、ミノルタ社製ハンター型色差計 CR-200 を用いて測定した。L 値は明度を示し、その数値が大きいほど明度が高いことを示し、b 値はその値が大きいほど黄色味の度合いが

大きいことを示す。

### 3. 金属含有濃度分析：

触媒系中のチタン原子濃度及びリン原子濃度は、触媒溶液の場合は、そのまま液体セルに充填し、ポリエステル樹脂中に含まれる場合には、粒状のポリエステルサンプルをアルミ板上で加熱溶融した後、圧縮プレス機で平面を有する成形体に形成し、それぞれのサンプルを蛍光X線装置（理学電機工業株式会社製3270E型）に供して、定量分析した。

ただし、艶消し剤として酸化チタンを添加したポリマー中のチタン原子濃度については、サンプルをヘキサフルオロイソプロパノールに溶解し、遠心分離機で前記溶液から酸化チタン粒子を沈降させ、傾斜法により上澄み液のみを回収し、溶剤を蒸発させて供試サンプルを調製し、このサンプルについて測定した。

### 4. ジエチレングリコール(DEG)含有量：

抱水ヒドラジンを用いてポリマーを分解し、この分解生成物中のジエチレングリコールの含有量をガスクロマトグラフィー（株式会社日立製作所製「263-70」）を用いて測定した。

### 5. 延伸フィルム色調（カラーL値及びカラーb値）：

二軸延伸されたポリエステルフィルムを5枚重ね合わせ、この重積物を、乾燥機中において160℃で90分間熱処理して結晶化させた後、そのL値及びb値をカラーマシン社製CM-7500型カラーマシンにより測定した。

### 6. ヘーズ：

粒状のポリマーサンプルを、乾燥機中において150℃で6時間熱処理乾燥した後、溶融押し出し機において290℃に加熱溶融し、これを回転冷却ドラム上にシート状に押し出しし、急冷固化して厚さ500  $\mu$ mの未延伸フィルム（シート）を作製した。得られた未延伸

シートの、表面に傷などが発生していない箇所を選んでサンプリングし、このサンプルのヘーズ値を日本電色工業株式会社製濁度計(HDH-1001DP)により測定した。

#### 7. 熱安定性(未延伸フィルム) :

ヘーズ測定のために作製した供試未延伸フィルムの固有粘度の値(A)と、この未延伸フィルムの作製に使用したポリマーの固有粘度の値(B)とを求め、 $(B) - (A)$ の差値から、下記の基準により供試未延伸フィルムの熱安定性を判定した。

- 特級 ... 0 ~ 0.05 (熱安定性が特に優れたもの。)
- 一級 ... 0.05を越えて~0.10 (熱安定性が優れたもの。)
- 二級 ... 0.10を越えて~0.15 (熱安定性があるもの。)
- 三級 ... 0.15を越える (熱安定性に劣るもの。)

#### 8. 熱安定性(二軸延伸フィルム) :

二軸延伸されたポリエステルフィルムを5枚重ね合わせ、得られた重積物を乾燥機中において160℃で90分間で熱処理して結晶化させ、得た二軸延伸フィルムの固有粘度の値(A)と、この二軸延伸フィルムの作製に使用したポリマーの固有粘度の値(B)とを求め、 $(B) - (A)$ の差値から、下記の基準により熱安定性を判定した。

- 特級 ... 0 ~ 0.05 (熱安定性が特に優れている。)
- 一級 ... 0.05を越えて~0.10 (熱安定性が優れている。)
- 二級 ... 0.10を越えて~0.15 (熱安定性が普通である。)
- 三級 ... 0.15を越える (熱安定性に劣る。)

#### 9. テレフタル酸ジメチル分析 :

(a) 2-ヒドロキシテレフタル酸ジメチル量 :

テレフタル酸ジメチルをアセトン溶媒に溶解し、この溶液中の2-ヒドロキシテレフタル酸ジメチルの含有量を、ガスクロマトグラ



フィー（装置：ヒューレット・パカード社製HP5890、キャピラリーカラム：J & W社製DB-17）により、及びGC-MASS（装置：ヒューレット・パカード社製、GC/質量検出器=HP6890/HP5973、キャピラリーカラム：J & W社製DB-17）による質量分析により定量した。

#### 10. テレフタル酸の分析：

（a）4-カルボキシベンズアルデヒド、パラトルイル酸、ヒドロキシベンズアルデヒドの質量濃度：

供試テレフタル酸のサンプルを、2N-アンモニア水に溶解後、この溶液を株式会社島津製作所製液体クロマトグラフシステム（LC-6A、STRφDS-Hカラム）に供して、前記溶液から4-カルボキシベンズアルデヒド、パラトルイル酸、及びヒドロキシベンズアルデヒドを分離し、その質量濃度を測定した。

（b）テレフタル酸モノメチルの質量濃度：

供試テレフタル酸のサンプルを高速液体クロマトグラフィー（装置：株式会社日立製作所製HPLC D-7000、充填式カラム：RP-18；2本）に供して、それに含まれるテレフタル酸モノメチルの質量濃度を測定した。

（c）安息香酸質量濃度：

供試テレフタル酸のサンプルをジアゾメタンによりエステル化した後、このエステルを10%SE-30を分離カラムに用いたガスクロマトグラフに供し、n-トリデカンを内部標準として、安息香酸の質量濃度を測定した。

#### 11. 紡糸口金に発生する付着物の層：

供試ポリエステルをチップに成形し、これを290℃で熔融し、孔径0.15mmφ、孔数12個の紡糸口金から吐出し、600m/分の紡糸速度で2日間紡糸を続け、口金の吐出口外縁に発生する付着物の層の

高さを測定した。この付着物層の高さが大きいほど、吐出されたポリエステルメルトのフィラメント状流にベンディングが発生しやすく、このポリエステルの成形性は低くなる。すなわち、紡糸口金に発生する付着物層の高さは、当該ポリエステルの成形性の指標である。

## 12. 繊維の引張強度、極限伸度：

繊維の引張強度及び極限伸度をJIS L 1013記載の方法に準拠して測定した。

### 〔製造例1〕

#### トリメリット酸チタンの合成方法

無水トリメリット酸2質量部をエチレングリコール98質量部に混合したエチレングリコール溶液に、テトラブトキシチタンを、無水トリメリット酸に対するモル比が0.5となるような量だけに添加し、この混合物を空气中、常圧下で80℃に保持して60分間反応せしめ、その後、常温に冷却し、生成物をその10倍量のアセトンによって再結晶化させ、析出物をろ紙によって濾過し、100℃で2時間乾燥せしめ、目的のチタン化合物を調製した。

### 〔実施例1〕

テレフタル酸ジメチル100質量部とエチレングリコール70質量部の混合物に、テトラ-n-ブチルチタネート0.009質量部を、加圧反応が可能なSUS（ステンレス）製容器中において混合し、これを0.07MPaの加圧下にかつ、140℃から240℃に昇温して、エステル交換反応させた。その後、反応混合物にトリエチルホスホノアセテート0.04質量部を添加し、エステル交換反応を終了させた。

前記反応生成物を重合容器に移し、これを290℃まで昇温し、26.7Pa(0.2mmHg)以下の高真空において重縮合反応を行い、固有粘度0.60、ジエチレングリコールの含有量1.5質量%（エチレンテレフ

タレート成分のモル量に対比) のポリエチレンテレフタレート樹脂を製造した。

上記ポリエチレンテレフタレート樹脂を熔融紡糸装置の吐出口からストランド状に連続的に押出し、これを冷却、カッティングして、長さが約 3 mm 程度の粒状ペレットを得た。このペレットを、180℃で 3 時間乾燥後、この乾燥したチップを熔融紡糸工程に供して、ヤーンカウントが 333dtex/36fil の未延伸フィラメント糸条を作り、これを 4.0 倍に延伸して、ヤーンカウントが 83.25dtex/36fil の延伸マルチフィラメントを得た。

また上記乾燥ペレットを単軸混練押出し機（内径 65mm、径路長 1000mm、滞留時間 10 分）に供給し、押出し機内温度を 280℃から徐々に温度を 300℃にまで上げて熔融混練し、この熔融ポリエステルをダイから押出して未延伸フィルムを作製した。この未延伸フィルムを 90℃で縦延伸倍率 3.5 倍、横延伸倍率 4.0 倍に 2 軸延伸し、更に 200℃で熱固定して厚さ 15  $\mu$ m のフィルムを作製した。

#### 〔実施例 2〕

実施例 1 と同様にしてポリエステル樹脂を得た。但し、チタン化合物として製造例 1 において合成したトリメリット酸チタン 0.016 質量部を使用して重縮合反応を行った。得られたポリエステル組成物及びこれを使用して得られた繊維及び未延伸フィルムの特性を表 1 に示す。

#### 〔実施例 3 ～ 9 及び比較例 1 ～ 7〕

実施例 3 ～ 9 及び比較例 1 ～ 7 の各々において、実施例 1 と同様にして重縮合反応を行いポリエステル樹脂組成物を得た。但し、チタン化合物、リン化合物の種類およびそれらの添加量を、表 1 に示すように変更した。得られたポリエステル樹脂及びこれを使用して得られた未延伸フィルムの特性を表 1 に示す。

### [比較例 8]

テレフタル酸ジメチル 100質量部とエチレングリコール70質量部の混合物に、テトラ-*n*-ブチルチタネート 0.009質量部を、加圧反応が可能な SUS製容器中において混合し、この混合物を、0.07MPa の加圧下に、140℃から 240℃に加熱昇温してエステル交換反応させた後、これにトリエチルホスホノアセテート0.04質量部を添加し、エステル交換反応を終了させた。

その後反応生成物に三酸化二アンチモン 0.053質量部添加し、混合物を重合容器に移し、290℃まで昇温し、26.67Pa (0.2mmHg) 以下の高真空にて重縮合反応を行って、固有粘度が0.60であり、ジエチレングリコールの含有量が 1.5質量%であるポリエステル樹脂を得た。

### [実施例10]

実施例 1 と同様にしてポリエステル樹脂を製造し、それから繊維を製造した。但しチタン化合物及びリン化合物を表 1 に示す化合物及び添加量に変更し、エステル交換反応終了後、平均粒径 0.3  $\mu$ m の酸化チタン20質量%とエチレングリコールスラリー 1.5質量部とを添加した。測定結果を表 1 に示す。

### [実施例11]

実施例 1 と同様の操作を行ってポリエステル樹脂及び繊維を製造した。但しチタン化合物及びリン化合物を表 1 に示す化合物及び添加量に変化し、エステル交換反応終了後、ペンタエリスリトール-テトラエキス [3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] (商標: イルガノックス1010、チバスペシャリティーケミカルズ社製) 0.02質量部を添加した。測定結果を表 1 に示す。

### [実施例12]

テレフタル酸 200質量部とエチレングリコール 105質量部とを混合したスラリーを攪拌機、精留塔及び水留出コンデンサーを設けた反応器に仕込み、270℃、0.3MPaの加圧下で240分間エステル化反応させた。得られた反応物の半分を除去した後、残った半分の250℃に保ち、テレフタル酸 100質量部とエチレングリコールスラリー 52質量部とを常圧下で150分間かけて反応系内に供給し、その後、常圧下で90分間かけてエステル化反応させた。この間、反応系内の温度は250℃に保った。

更に、得られた反応物の半分を除去した後、同様にテレフタル酸 100質量部とエチレングリコールスラリー 52質量部とを供給してエステル化反応を行い、反応物中のジエチレングリコール量が安定するまでこの操作を繰り返した

反応物中のジエチレングリコール量が安定した後、該エステル化反応によって得られた反応物の半分を重縮合反応装置に移し、予備実施例1で調製したチタン触媒 0.018質量部とトリエチルホスホノアセテート 0.040質量部とを添加して、285℃まで昇温し、26.67Pa以下の高真空にて重縮合反応を行って、固有粘度0.62、ジエチレングリコール量が1.0質量%であるポリエステルを製造し、これから実施例1と同様にして繊維を製造した。測定結果を表1に示す。

表 1

ポリエステルポリマー														未延伸フィルム特性			機械特性		
	チタン化合物		リン化合物		M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> モル比	M <sub>n</sub> +M <sub>p</sub>	Sb化合物 (Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) ミリモル%	酸化チタン (質量%)	酸化防止剤	IV	色調		ヘーズ値	熱安定性	引張強度 (cN/dtex)	短延伸度 (%)	口金面 異物高さ (μm)		
	種類	含有量 (ミリモル%)	種類	含有量 (ミリモル%)							L 値	b 値							
実施例 1	TBT	5	TEPA	30	6	35	—	—	—	0.620	79.0	3.0	0.2	0.02	3.7	27	3		
実施例 2	TMT	5	TEPA	30	6	35	—	—	—	0.620	80.0	2.8	0.2	0.02	3.8	26	4		
実施例 3	TMT	5	PEE	30	6	35	—	—	—	0.620	78.0	3.0	0.2	0.02	3.8	28	4		
実施例 4	TMT	5	HPE	30	6	35	—	—	—	0.620	78.0	3.0	0.2	0.02					
実施例 5	TMT	3	TEPA	15	5	18	—	—	—	0.600	80.0	2.3	0.2	0.01	3.6	27	2		
実施例 6	TMT	7	TEPA	50	7	57	—	—	—	0.600	80.0	3.3	0.2	0.02	3.7	25	4		
実施例 7	TMT	5	正リン酸	30	6	35	—	—	—	0.600	76.0	4.3	0.3	0.05					
実施例 8	TMT	5	TMP	30	6	35	—	—	—	0.600	77.0	4.0	0.3	0.04	3.6	26	3		
実施例 9	酸化チタン	5	TEPA	30	6	35	—	—	—	0.600	78.0	4.5	0.2	0.03	3.6	29	4		
実施例 10	TMT	5	TEPA	30	6	35	—	0.3	—	0.620	75.5	7.5			3.8	27	3		
実施例 11	TMT	5	TEPA	30	6	35	—	—	200	0.620	80.5	2.0			3.8	26	4		
実施例 12	TMT	6	TEPA	30	6	35	—	—	—	0.620	82.1	0.3			3.7	27	3		
比較例 1	TMT	15	TEPA	45	3	60	—	—	—	0.640	77.0	12.0	0.3	0.07					
比較例 2	TMT	25	TEPA	50	3	75	—	—	—	0.640	77.0	12.0			3.8	26	5		
比較例 3	TMT	1.5	TEPA	10	6.7	11.5	—	—	—	0.450	83.0	-1.0	製膜操作不能		3.0	23	2		
比較例 4	TMT	5	TEPA	7	1.4	12	—	—	—	0.640	77.0	11.0	0.2	0.03	3.9	28	3		
比較例 5	TMT	5	TEPA	90	18	95	—	—	—	0.520	83.0	0.0	製膜操作不能		3.2	22	4		
比較例 6	TMT	9	TEPA	100	11.1	109	—	—	—	0.600	78.0	3.0	0.9	0.09	3.7	29	4		
比較例 7	TMT	2	TEPA	7	3.5	9	—	—	—	0.600	80.0	2.0	製膜操作不能		3.6	27	3		
比較例 8	TBT	5	TEPA	30	6	35	31	—	—	0.640	70.0	2.5	1	0.04	3.9	28	50		

## [製造例 2] (触媒の合成)

溶液を混合攪拌できる機能を備え付けた 2 L の三口フラスコの中に、エチレングリコール 808 g と酢酸 50 g とを入れて混合攪拌し、この混合物中に、チタンテトラブトキシド 142 g をゆっくり徐々に添加し、チタン化合物の透明なエチレングリコール溶液を得た。この溶液を「TB 溶液」と記す。この TB 溶液のチタン濃度を蛍光 X 線を用い測定したところ、2.0% であった。

更に、加熱し混合攪拌できる機能を備え付けた 2 L の三口フラスコの中に、エチレングリコール 896 g を入れ、これを攪拌しながらこれにトリエチルホスホノアセテート 224 g を添加して透明な溶液を得た。この溶液を「TP 1 溶液」と記す。

引き続き、上記の TP 1 溶液を 160℃ に加熱コントロールし、攪拌しながら、この TP 1 溶液中に、先に準備した TB 溶液 400 g を徐々に添加し、全量を添加した後、160℃ の温度で 1 時間攪拌を続け、チタン化合物成分とリン化合物成分との反応を完結させた。この時の TP 1 溶液と TB 溶液の配合量比は、チタン原子に対するリン原子のモル濃度比が 6.0 に調整されていた。反応生成物は、エチレングリコールに可溶であり、淡い黄色味を帯びた溶液である。この溶液を「TT-6 触媒」と記す。

## [製造例 3]

製造例 2 と同様な装置及び手順で反応を実施して触媒を調製した。但し、製造例 2 に記載の TP 1 溶液の調整量および添加量を下記のように変更した。基本的に前記と同一の反応器中にエチレングリコール 1045 g を入れ、これを攪拌しながらこれにトリエチルホスホノアセテート 75 g を添加して透明な溶液を得た。これを「TP 2 溶液」と記す。引き続き、120℃ に加熱コントロールした上記 TP 2 溶液を攪拌しながらこれに先に準備した TB 溶液 400 g を徐々に添加し、全量

を添加した後、120℃の温度で3時間攪拌保持し、チタン化合物とリン化合物の反応を完結させた。この時のP1溶液とTB溶液の配合量比は、チタン原子に対するリン原子のモル濃度比が2.0に調整されたものであった透明な溶液を得た。この溶液を「TT-2溶液」と記す。

#### [実施例13]

予め225部のテレフタル酸エチレングリコールエステルのオリゴマーが滞留する反応器中に、攪拌下、窒素雰囲気中で255℃、常圧下に維持された条件下に、179部の高純度テレフタル酸と95部のエチレングリコールとを混合して調製されたスラリーを、均一な供給速度で供給し、反応により発生する水とエチレングリコールを系外に留去しながら、エステル化反応を4時間続け、この反応を完結させた。この時のエステル化率は98%以上であり、生成されたオリゴマーの重合度は約5~7であった。

このエステル化反応で得られたオリゴマー225部を重縮合反応槽に移し、これに、重縮合触媒として、製造例2に記載のチタン-リン反応化合物TT-6触媒溶液0.182部を混合した。引続き系内の反応温度を255から290℃に上昇させ、又、反応圧力を大気圧から60Paに、それぞれ段階的に上昇及び減圧し、反応で発生する水、エチレングリコールを系外に除去しながら重縮合反応を行った。

重縮合反応の進行度を、系内の攪拌翼への負荷をモニターしながら検出し、所望の重合度に達した時点で、反応を終了した。この時の重縮合反応時間は、160分であった。その後、系内の反応物を熔融紡糸装置の吐出口からストランド状に連続的に押出し、これを冷却、カッティングして、約3mm程度の粒状ペレットを得た。このペレットを、180℃で3時間乾燥後、単軸混練押出し機（内径65mm、径路長1000mm、滞留時間10分）に供給し、押出し機内温度を280℃



から徐々に温度を 300℃にまで上げて熔融混練し、この熔融ポリエステルをダイから押出して未延伸フィルムを作製した。この未延伸フィルムを90℃で縦延伸倍率 3.5倍、横延伸倍率 4.0倍に2軸延伸し、更に 200℃で熱固定して厚さ15  $\mu$ mのフィルムを作製した。

#### [実施例14]

実施例13と同様にして重縮合反応及び製膜を行った。但し、重縮合触媒を製造例 3 で調製したチタノーリン反応化合物TT-2 溶液に変更した。この時の重縮合反応時間は、135分であった。

得られたポリエステル粒状ペレット及びポリエステルフイルムの特性を表2に示す。

#### [実施例15]

実施例13と同様にして重縮合反応を行い、ポリエステルフイルムを作製した。但し、製造例 2 において調製されたチタノーリン反応化合物溶液TT-6 に加え、調色剤としてテラゾールブルー（B剤と略す）を、目的ポリマー量に対して、0.3ppm添加した。この時の重縮合反応時間は、160分であった。

得られたポリエステル粒状ペレット及びポリエステルフイルムの特性を表2に示す。

#### [実施例16]

実施例13と同様にして重縮合反応及びフィルム製造を行った。但し、重縮合触媒として、参考例 2 で調製したTB溶液とP 1 溶液を反応させることなく、TB溶液 0.129部、TP 1 溶液 0.372部をそれぞれ別々に投入した。この時の重縮合反応時間は、190分であった。得られたポリエステル粒状ペレット及びポリエステルフイルムの特性を表2に示す。

#### [比較例 9]

実施例13と同様にして重縮合反応及びフィルム製造を行った。但

し、TT-2投入量を0.546部とした。この時の重縮合反応時間は、135分であった。

得られたポリエステル粒状ペレット及びポリエステルフイルムの特性を表2に示す。

[比較例10]

実施例13と同様にして重縮合反応及びフィルム製造を行った。但し重縮合触媒を、三酸化アンチモンの1.3%濃度エチレングリコール溶液に変更し、その投入量を4.83部とし、更に安定剤としてトリメチルホスフェートの25%エチレングリコール溶液を0.121部投入した。この時の重縮合反応時間は、130分であった。

得られたポリエステル粒状ペレット及びポリエステルフイルムの特性を表2に示す。

[比較例11]

実施例13と同様にして重縮合反応及びフィルム製造を行った。但し、重縮合触媒として製造例2で調製したTB溶液に変更し、その投入量を0.129部とした。この時の重縮合反応時間は、105分であった。

得られたポリエステル粒状ペレット及びポリエステルフイルムの特性を表2に示す。

表 2

	ポリエステルポリマー						フィルム特性				
	触媒種	$M_p/M_{Ti}$	$M_{Ti}+M_p$ (ミリモル%)	Sb化合物 ( $Sb_2O_3$ ) (ミリモル%)	IV	色調		延伸前 ヘーズ (%)	延伸後		
						L 値	b 値		IV	カラー L 値	熱安定性 b 値
実施例13	TT-6	5.6	33	—	0.620	79.0	2.7	0.1	0.580	80.0	0.03
実施例14	TT-2	1.8	14	—	0.620	81.0	2.5	0.2	0.580	80.0	0.04
実施例15	TT-6	5.6	33	—	0.520	78.0	1.4	0.2	0.580	78.0	0.04
実施例16	TB溶液 + TP1溶液	5.2	31	—	0.620	80.0	4.0	0.6	0.540	82.0	0.04
比較例 9	TT-2	1.93	44	—	0.620	81.0	4.1	0.5	0.550	82.0	0.07
比較例10	Sb203	—	—	38	0.620	72.0	5.0	1.0	0.570	70.0	0.04
比較例11	TB溶液	—	15	—	0.630	82.0	7.5	0.3	0.520	83.0	0.14

#### [製造例 4]

##### 回収テレフタル酸ジメチルの製造：

エチレングリコール 200質量部を 500mlセパラブルフラスコに入れ、更に炭酸ソーダ 1.5質量部、及び粉碎されたボトル等からなるポリエチレンテレフタレート屑50質量部を入れ、攪拌しながら 185℃まで昇温した。この状態を 4 時間保持したところ、ポリエチレンテレフタレート屑は溶解し、その解重縮合反応が完結した。得られた解重合物に減圧蒸留を施して濃縮し、同時に蒸留留分としてエチレングリコール 150質量部を回収した。

前記濃縮液に、エステル交換反応触媒として炭酸ソーダ 0.5質量部とメタノール 100質量部とを投入し、常圧で液温を75℃、1 時間攪拌し、エステル交換反応を実施した。

得られた反応混合物を40℃まで冷却し、ガラス製フィルターで濾過した。フィルター上に回収された粗テレフタル酸ジメチルを、100質量部のMeOH中に混合し、40℃に加温し、攪拌して洗浄し、再度ガラス製のフィルターで濾過した。この洗浄及び濾過を 2 回繰り返した。

フィルター上に捕集された粗テレフタル酸ジメチルを、蒸留装置に仕込み、圧力 6.65kPa、還流比 0.5の条件下で減圧蒸留を施し、蒸留留分としてテレフタル酸ジメチルを回収した。この留分の回収量は47質量部であった。蒸留装置中の残留分の量を測定しテレフタル酸ジメチル量を測定したところ2 質量部であり、投入したポリエステルを基準にするとテレフタル酸ジメチルの反応率は93質量%であった。

前記蒸留により精製された回収テレフタル酸ジメチル中には、2-ヒドロキシテレフタル酸ジメチルが 0.5質量ppm が検出された。

精製された回収テレフタル酸ジメチルの品質は、純度99.9重量%

以上であった。

[実施例17]

製造例4で製造したテレフタル酸ジメチル 100質量部とエチレングリコール70質量部との混合物に、テトラ-*n*-ブチルチタネート 0.0088質量部を、加圧反応が可能なステンレス製容器中において混合し、0.07MPa の加圧下に、140℃から 240℃に昇温しながらエステル交換反応させた後、この混合物中にトリエチルホスホノアセテート 0.035質量部を添加し、エステル交換反応を終了させた。

その後、反応生成物を重合容器に移し、285℃まで昇温し、26.67Pa 以下の高真空中で重縮合反応を行って、固有粘度が0.63であり、ジエチレングリコールの含有量が 1.0質量%であるポリエステルを得た。

得られたポリエステルを溶融押出機を用いてチップ化し、180℃において乾燥した。次にこの乾燥したチップを用い、溶融紡糸法により、ヤーンカウントが333dtex/36fil の未延伸繊維糸条を作り、これを 4.0倍に延伸して、ヤーンカウントが 83.25dtex/36fil の延伸マルチフィラメントを得た。別に、前記乾燥したチップを製膜装置により溶融押出して未延伸フィルムを製造し、これを90℃において縦・横両方向に、それぞれ延伸倍率 3.5倍及び 4.0倍に2軸延伸し、200℃において熱セットして、厚さ15 $\mu$ mのポリエステルフィルムを製造した。測定結果を表3に示す。

[実施例18]

実施例17と同様にしてポリエステル樹脂を製造し、それからポリエステル繊維を製造した。但し、チタン化合物として、前記製造例1の方法にて合成したトリメリット酸チタン 0.016質量部を用いた。測定結果を表3に示す。

[実施例19～22並びに比較例12～15]

実施例19～22及び比較例12～15の各々において、実施例17と同様にしてポリエステル樹脂及び繊維を製造した。但し、チタン化合物及びリン化合物として表3に示す化合物を用い、その添加量を表3に記載のように変更した。測定結果を表3に示す。ただし、比較例13と比較例15においては、重縮合反応速度が遅かった為、重縮合反応工程を200分で打ち切った。

〔比較例16〕

製造例4に記載の回収テレフタル酸ジメチル100質量部とエチレングリコール70質量部との混合物と、テトラ-*n*-ブチルチタネート0.009質量部とを、加圧反応が可能なステンレス製容器に仕込み、この混合物を0.07MPaの加圧下に140℃から240℃に昇温しながらエステル交換反応させた後、これにトリエチルホスホノアセテート0.04質量部を添加し、エステル交換反応を終了させた。

その後、反応生成物に三酸化ニアンチモン0.053部を添加し、混合物を重合容器に移し、285℃まで昇温し、26.67Pa以下の高真空下において重縮合反応を行って、固有粘度が0.63であり、ジエチレングリコールの含有量が0.9質量%のポリエステルを得た。得られたポリエステルを実施例17と同様にして繊維化しかつフィルム化した。測定結果を表3に示す。

表 3

	ポリエステルポリマー										フィルム特性				製糸特性		
	チタン化合物		リン化合物		$M_p/M_{T1}$	$M_{T1}/M_p$ (ミリモル%)	Sb化合物 ( $Sb_2O_3$ ) (ミリモル%)	DEG (質量%)	IV	色調		延伸前 ヘーズ (%)	二軸延伸後		引張強度 (cN/dtex)	極限伸度 (%)	口金面 異物高さ ( $\mu m$ )
	種類	含有量 (ミリモル%)	種類	含有量 (ミリモル%)						L 値	b 値		IV	熱安定性			
実施例17	TBT	5	TEPA	30	6	35	—	1.0	0.620	79.0	3.2	0.2	0.580	0.04	3.7	27	3
実施例18	TMT	5	TEPA	30	6	35	—	1.0	0.630	80.2	2.8	0.1	0.590	0.04	3.7	25	3
実施例19	TMT	5	PEE	30	6	35	—	1.0	0.630	78.2	3.1	0.1	0.590	0.04	3.8	26	2
実施例21	TMT	3	TEPA	15	5	18	—	1.0	0.630	80.3	2.2	0.1	0.590	0.04	3.6	26	3
実施例22	TMT	7	TEPA	50	7	57	—	1.0	0.630	79.7	3.2	0.2	0.570	0.06	3.8	25	3
比較例12	TMT	25	TEPA	50	3	75	—	1.1	0.630	75.2	14.3	0.8	0.550	0.08	3.7	27	5
比較例13	TMT	1.5	TEPA	10	6.7	11.5	—	1.0	0.450	83.1	-1.0	製膜操作不可			3.1	23	3
比較例14	TMT	5	TEPA	5	1	12	—	1.0	0.630	77.2	13.1	0.1	0.570	0.06	3.8	26	2
比較例15	TMT	5	TEPA	100	20	105	—	1.1	0.510	82.1	-0.4	製膜操作不可			3.1	23	3
比較例16	TBT	5	TEPA	30	6	35	31	0.9	0.630	70.3	2.4	1	0.590	0.04	3.9	29	50

### [実施例23]

PETをエチレングリコールで解重合し、次いでMeOHでエステル交換反応して得られたDMTを、更に加水分解することにより得られたTA（4-CBA，p-TA，BA，HDTの合計は1ppm以下、MMT含有量は150ppm）を調製し、この回収TA 179質量部と、エチレングリコール95部とを予め、テレフタル酸のエチレングリコールエステルのオリゴマー 225質量部が滞留する重縮合反応槽内に、攪拌下、窒素雰囲気、255℃、常圧下に維持された条件下で、混合してスラリーを調製し、このスラリーを均一な供給速度で重縮合反応槽に供給して、大気圧下 275℃、4時間でエステル化反応を行い、副生する水とエチレングリコールとは系外に除去しつつ、エステル化率が98%以上となるまで反応させ、重合度約5～7のオリゴマー体を調製した。

このエステル化反応で得られたオリゴマーのうち 225質量部を重縮合反応槽に移し、さらに重縮合触媒として、参考例2で調製した「TT-6触媒溶液」を0.45質量部を混合した。引き続き、系内の反応温度を255から290℃へ、又、反応圧力を大気圧から60Paへそれぞれ段階的に昇温及び減圧し、副生した水とエチレングリコールとを系外に除去しながら重縮合反応を行った。

重縮合反応の進行度、系内の攪拌翼への負荷をモニターしながらチェックし、所望の重合度に達した時点で、反応を終了した。この時の重縮合反応時間は、160分であった。その後、系内の反応物を溶液押出機の吐出口からストランド状に連続的に押し出し、冷却、カッティングして、約3mm角程度の粒状ペレットを作製した。

更に、得られたポリエステル樹脂を180℃で乾燥後、溶融製膜工程に供してシート状に成形し、これを、90℃で縦3.5倍、横4.0倍の延伸倍率にて2軸延伸し、更に200℃で熱固定して厚さ15μmの



フィルムを得た。

得られたポリエステル粒状ペレット及びポリエステルフィルムの特性を表4に示す。

#### [実施例24]

実施例23と同様にしてポリエステル樹脂を製造し、ポリエステルフィルムを製造した。但し、重縮合触媒として、「TT-6触媒溶液」の代りに、製造例3で調製した「TT-2触媒溶液」を用いた。この時の重縮合反応時間は、135分であった。得られたポリエステル粒状ペレット及びポリエステルフィルムの特性を表4に示す。

#### [実施例25]

実施例23と同様にしてポリエステル樹脂及びポリエステルフィルムを製造した。但し、「TT-2触媒溶液」の投入量を1.50部に変更した。この時の重縮合反応時間は、135分間であった。得られたポリエステル粒状ペレット及びポリエステルフィルムの特性を表4に示す。

#### [実施例26]

実施例23と同様にしてポリエステル樹脂及びポリエステルフィルムを製造した。但し、重縮合触媒として、製造例2で調製された「TB溶液」と「TP-1溶液」とを反応させることなく、「TB溶液」0.13質量部と、「TP-1溶液」0.39質量部と、をそれぞれ別々に、系内に投入した。この時の重縮合反応時間は、190分間であった。得られたポリエステル粒状ペレット及びポリエステルフィルムの特性を表4に示す。

表 4

	ポリエスデルポリマー							フィルム特性				
	触媒種	$M_p/M_{Ti}$	$M_{Ti}+M_p$ (ミリモル%)	Sb化合物 ( $Sb_2O_3$ ) (ミリモル%)	IV	色調		延伸前 ヘーズ(%)	延伸後			熱安定性
						L 値	b 値		IV	色調 L 値	b 値	
実施例 23	TT-6	5.6	33	—	0.620	79.0	3.2	0.1	0.580	80.0	3.7	0.03
実施例 24	TT-2	1.8	14	—	0.620	81.0	3.9	0.2	0.580	80.0	4.4	0.04
実施例 25	TT-6	1.9	44	—	0.520	81.0	7.1	0.5	0.550	83.0	9.5	0.07
実施例 26	TB溶液 + TPI溶液	5.2	31	—	0.620	81.0	5.0	0.6	0.540	82.0	5.9	0.04

### [実施例27]

テレフタル酸ジメチル 100質量部とエチレングリコール70質量部の混合物と、テトラ-*n*-ブチルチタネート 0.009質量部とを、加圧反応が可能な SUS製容器に仕込み、この混合物を0.07MPa の加圧下に 140℃から 240℃に昇温しながらエステル交換反応させた後、この混合物にモノ-*n*-ブチルホスフェート 0.031質量部を添加して、エステル交換反応を終了させた。

この反応生成物を重合容器に移し、290℃まで昇温し、30Pa以下の高真空にて重縮合反応を行って、固有粘度が0.63であり、ジエチレングリコール含有量が 1.3質量%のポリエステル樹脂を得た。

得られたポリエステル樹脂を溶融造粒機によりチップ化し、乾燥した。次にこの乾燥したチップを溶融紡糸工程に供して、ヤーンカウントが 333dtex/36fil の未延伸繊維を作り、これを 4.0倍に延伸してヤーンカウントが 83.25dtex/36fil の延伸マルチフィラメントヤーンを得た。

測定結果を表 5 に示す。

### [実施例28]

実施例27と同様にしてポリエステル樹脂及びポリエステル繊維を製造した。但し、チタン化合物を上前参考例 5 の方法にて合成したトリメリット酸チタン 0.016質量部に変更した。測定結果を表 5 に示す。

### [実施例29～33、比較例17～22]

実施例29～33及び比較例17～22の各々において実施例27と同様にしてポリエステル樹脂及びポリエステル繊維を製造した。但し、チタン化合物及びリン化合物として表 5 に示す化合物を表 7 に示す添加量で用いた。測定結果を表 5 に示す。

### [実施例34]

実施例27と同様にしてポリエステル樹脂及びポリエステル繊維を製造した。但し、チタン化合物及びリン化合物を表7に示す化合物に変更し、それを表5に記載の添加量で用い、エステル交換反応終了後、20質量%酸化チタンのエチレングリコールスラリーを1.5質量部添加した。測定結果を表5に示す。

#### [実施例35]

実施例27と同様にしてポリエステル樹脂及びポリエステル繊維を製造した。但し、エステル交換反応終了後、得られた反応生成物中にペンタエリスリトールテトラエキス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕(チバスペシャリティーケミカルズ社製、商標：イルガノックス1010)0.02質量部を添加した。測定結果を表5に示す。

#### [比較例23]

テレフタル酸ジメチル100質量部とエチレングリコール70質量部の混合物と、テトラ-n-ブチルチタネート0.009質量部を、加圧反応が可能なSUS製容器中に仕込み、この混合物を、0.07MPaの加圧下に140℃から240℃に昇温しながらエステル交換反応させた後、得られた反応混合物にモノ-n-ブチルホスフェート0.031質量部を添加し、エステル交換反応を終了させた。

その後反応生成物に三酸化ニアンチモン0.053質量部を添加し、混合物を重合容器に移し、290℃まで昇温し、30Pa以下の高真空にて重縮合反応を行って、固有粘度が0.63であり、ジエチレングリコール含有量が1.3質量%のポリエステルを製造した。このポリエステル樹脂を実施例27と同様の熔融紡糸、延伸工程に供してポリエステル繊維を製造した。測定結果を表5に示す。

表 5

	チタン化合物		リン化合物		Sb化合物 (Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	M <sub>p</sub> /M <sub>T1</sub>	M <sub>T1</sub> +M <sub>p</sub> (ミリモル%)	酸化チタン (質量%)	酸化防止剤 (ppm)	IV	DEG (質量%)	色調		製糸特性			
	種類	含有量 (ミリモル%)	種類	含有量 (ミリモル%)								L	b	引張強度 (cN/dtex)	固有粘度	極限伸度 (%)	口金異物 高さ (μm)
実施例27	TBT	5	MBP	30	—	6	35	—	—	0.63	1.3	80	3	3.8	0.611	28	2
実施例28	TMT	5	MBP	30	—	6	35	—	—	0.63	1.3	79.5	2.8	3.8	0.612	27	1
実施例29	TMT	7	MBP	30	—	4.3	37	—	—	0.63	1.4	79	3	3.7	0.61	28	2
実施例30	TMT	5	MBP	20	—	4	25	—	—	0.63	1.3	79.5	2.3	3.6	0.613	27	1
実施例31	TMT	7	MBP	40	—	5.7	47	—	—	0.63	1.4	79	3.3	3.7	0.608	26	3
実施例32	TMT	5	PPA	30	—	6	35	—	—	0.63	1.3	80	4	3.8	0.611	29	2
実施例33	TMT	5	THEP	30	—	6	35	—	—	0.63	1.3	79.5	4.5	3.7	0.612	27	2
実施例34	TMT	5	MBP	20	—	4	25	0.3	—	0.63	1.1	75	7.5	3.7	0.611	28	1
実施例35	TMT	5	MBP	30	—	6	35	—	200	0.63	1.3	80.2	2	3.8	0.62	26	3
比較例17	TMT	20	MBP	50	—	2.5	70	—	—	0.63	1.7	77	13	3.9	0.607	26	4
比較例18	TMT	1.5	MBP	10	—	6.7	11.5	—	—	0.45	0.9	82	1	3	0.44	22	1
比較例19	TMT	5	MBP	5	—	1	10	—	—	0.63	1.3	77	11	3.9	0.608	28	2
比較例20	TMT	5	MBP	90	—	18	95	—	—	0.51	1.3	81	1	3.2	0.498	22	2
比較例21	TMT	7	MBP	100	—	14.3	107	—	—	0.54	1.4	78	2	3.1	0.529	23	3
比較例22	TMT	2	MBP	6	—	3.5	8	—	—	0.52	0.9	80	2	3.2	0.505	22	1
比較例23	TBT	5	MBP	30	31	6	35	—	—	0.63	1.3	70	2.5	3.9	0.622	29	51

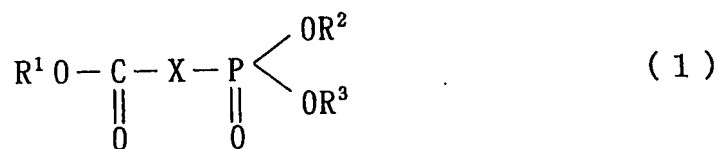
## 産業上の利用可能性

本発明に係るポリエステル樹脂の製造方法は、良好な透明性、色調、熱溶融安定性の高いポリエステル樹脂を、効率よく製造することを可能にするものであり、本発明のポリエステル樹脂、ポリエステル繊維、ポリエステルフィルム及びポリエステルボトル状成形体はいずれも良好な透明性と色調を有し、かつ実用上効率よく製造されるものである。

## 請 求 の 範 囲

1. 芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのジエステルを

(1) チタンアルコキシド、及びチタンアルコキシドと芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物からなる群から選ばれた少なくとも1種を含むチタン化合物成分と、(2a) 下記一般式(1) :



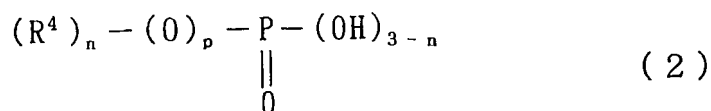
[但し、上記一般式(1)において $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ はそれぞれ互いに独立に、1～4個の炭素原子を含むアルキル基を表し、Xは $-\text{CH}_2-$ 基又は下記式(1a)の基 :



を表す]

により表される少なくとも1種の化合物を含むリン化合物成分との未反応混合物及び反応生成物、並びに

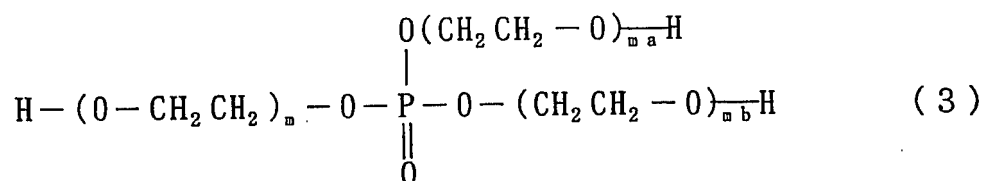
前記チタン化合物成分(1)と、(2b) 下記一般式(2)及び(3) :



[但し、上記式(2)において、 $\text{R}^4$ は2～18個の炭素原子を有するアルキル基又は6～20個の炭素原子を有するアリール基を表し、

n は 1 又は 2 の整数を表し、n が 1 のときは p は 0 又は 1 の整数を表し、n が 2 のときには p は 0 を表す]

及び



[但し、上記式 (3) において、m, ma 及び mb は、それぞれ互に独立に、1 又は 2 の整数を表す]

により表される少なくとも 1 種のリン化合物を含むリン化合物成分との未反応混合物、

から選ばれた少なくとも 1 種を含み、かつ下記式 (a), (b), (c) の要件:

$$2 \leq M_{Ti} \leq 15 \quad (a)$$

$$1 \leq (M_p / M_{Ti}) \leq 15 \quad (b)$$

$$10 \leq (M_{Ti} + M_p) \leq 100 \quad (c)$$

[但し、上記式 (a), (b), (c) において、 $M_{Ti}$  は、前記触媒系に含まれるチタン元素のミリモル量値の、前記ポリ (エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル) 中のエチレン芳香族ジカルボキシレートエステル繰り返し単位の総モル量値に対する比を表し、 $M_p$  は触媒系に含まれるリン元素のミリモル量値の、前記ポリ (エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル) 中のエチレン芳香族ジカルボキシレートエステル繰り返し単位のモル量値に対する比を表す] を満たす、触媒系の存在下に重縮合して、ポリ (エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル) を製造することを特徴とする、ポリ (エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル) 樹脂の製造方法。

2. 前記芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのジエステルを、芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのジエステル化



反応により製造することをさらに含む、請求の範囲第1項に記載のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法。

3．前記芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのジエステルを、芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと、エチレングリコールとのエステル交換反応により製造することをさらに含む、請求の範囲第1項に記載のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法。

4．前記芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルとエチレングリコールとのエステル交換反応を、前記触媒系のうちの少なくとも未反応又は反応したチタン化合物成分（1）の存在下に行い、

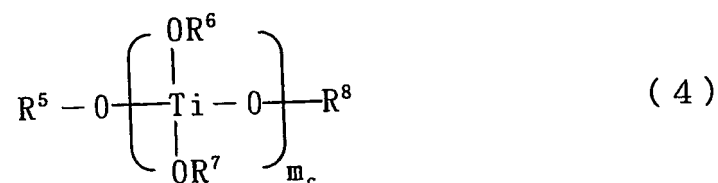
このエステル交換反応により得られた、芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのジエステルを含有する反応混合物を、それに含まれる前記少なくとも未反応の、又は反応したチタン化合物成分（1）とともに、前記未反応の、又は反応したリン化合物成分（2a）或は未反応のリン化合物成分（2b）を含む触媒系の存在下に重縮合する、請求の範囲第3項に記載のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法。

5．前記芳香族ジカルボン酸が、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、5-スルホイソフタル酸金属塩、及び5-スルホイソフタル酸オニウム塩から選ばれる、請求の範囲第1～4のいずれか1項に記載のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法。

6．前記芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルが、ジメチルテレフタレート、ジメチルイソフタレート、ジメチルナフタレート、ジエチルテレフタレート、ジエチルイソフタレート、及びジエチルナフタレートから選ばれる、請求の範囲第3又は4項に記載のポ

リ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法

7. 前記チタン化合物成分（1）用チタンアルコキシドが、下記一般式（4）：



〔但し、上記式（3）において、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$  及び  $\text{R}^8$  は、それぞれ、互に独立に 2～10 個の炭素原子を有するアルキル基又はフェニル基を表し、 $m_c$  は 1～4 の整数を表す〕

により表されるチタン化合物から選ばれる、請求の範囲第 1 項に記載のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法。

8. 前記チタン化合物成分（1）用芳香族多価カルボン酸が、下記一般式（5）：



〔但し、上記式（5）中  $n_a$  は、2～4 の整数を表す〕

の化合物から選ばれる、請求の範囲第 1 項に記載のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法。

9. 前記エステル交換反応が、0.05～0.20MPa の加圧下に行われる、請求の範囲第 3 項に記載のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法。

10. 前記エステル交換反応に供される芳香族カルボン酸のジアルキルエステルがその全モル量の 80モル%以上のジメチルテレフタレートを含む、請求の範囲第 3 項に記載のポリ（エチレン芳香族ジカ

ルボキシレートエステル) 樹脂の製造方法。

11. 前記エステル交換反応に供される芳香族カルボン酸ジアルキルエステル全量の70モル%以上が、ポリアルキレンテレフタレート  
を解重合して回収されたテレフタル酸ジアルキルである、請求の範囲第3項に記載のポリ(エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル) 樹脂の製造方法。

12. 前記回収テレフタル酸ジアルキルの2-ヒドロキシテレフタル酸の含有率が、2 ppm 以下にコントロールされる、請求の範囲第11項に記載のポリ(エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル) 樹脂の製造方法。

13. 前記触媒系が、前記チタン化合物成分(1)と、リン化合物成分(2a)又は(2b)との未反応混合物からなり、

前記チタン化合物成分(1)の全量が、前記エステル交換反応の開始前又は開始の際に当該反応系中に添加され、

前記リン化合物成分(2a)又は(2b)の全量が、前記エステル交換反応により得られた反応系中に、その前記重縮合反応開始前又は開始時に添加される、請求の範囲第4項に記載のポリ(エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル) 樹脂の製造方法。

14. 前記触媒系が前記チタン化合物成分(1)とリン化合物成分(2a)との反応生成物からなり、その全量が前記エステル交換反応の開始前又は開始のときに当該反応系中に添加され、

前記エステル交換反応の完了の後、その反応混合物が前記重縮合反応に供される、請求の範囲第4項に記載のポリ(エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル) 樹脂の製造方法。

15. 前記エステル交換反応において、前記チタン化合物成分(1)の1部分、又は前記チタン化合物成分(1)とリン化合物成分(2a)との反応生成物の1部分、又は前記リン化合物成分(2a)

の 1 部分が、当該反応系中に、反応前に添加され、残部が前記エステル交換反応の反応途中及び反応完了後、並びに前記重縮合反応の反応前及び反応途中の少なくとも 1 段階において当該反応系中に添加される、請求の範囲第 4 項に記載のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法。

16. 前記ジエステル化反応において、前記ジエステル化反応系中に、前記リン化合物成分（2 a）の全量が、その反応前に添加され、或は、前記リン化合物成分（2 a）の 1 部分が、前記ジエステル化反応前に添加され、その残りの部分が、前記ジエステル化反応の反応の途中、及び反応の後、並びに前記重縮合反応の反応前、及び反応途中の少なくとも 1 段階において、当該反応系中に添加される、請求の範囲第 2 項に記載のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法。

17. 請求の範囲第 1～16 項のいずれか 1 項に記載のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法により製造されたポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂。

18. ヒンダートフェノール系酸化防止剤を、1 重量％以下の含有量で更に含む、請求の範囲第 17 項に記載のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂。

19. ポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂に含まれるアンチモン元素及びゲルマニウム元素の含有量が、それぞれ 5 / 1000 モル％以下にコントロールされる、請求の範囲第 1 項に記載のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法。

20. 請求の範囲第 17～19 項のいずれか 1 項に記載のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂を含むポリエステル繊維。

21. 前記ポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂が、ポリエチレンテレフタレートの主成分として含む、請求の範囲第20項に記載のポリエステル繊維。

22. 請求の範囲第17～19項のいずれか1項に記載のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂を含むポリエステルフィルム。

23. 前記のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂がポリエチレンテレフタレートの主成分として含む、請求の範囲第22項に記載のポリエステルフィルム。

24. 請求の範囲第17～19項のいずれか1項に記載のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂を含むボトル状ポリエステル成形体。

25. 前記のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂が、ポリエチレンテレフタレートの主成分として含む、請求の範囲第24項に記載のボトル状ポリエステル成形体。

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C08G63/87, C08J5/00, D01F6/62

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C08G63/00-63/91

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2002	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-319370 A (Teijin Ltd.), 21 November, 2000 (21.11.00), Column 1, lines 2 to 23 (Family: none)	1-25

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
12 November, 2002 (12.11.02)

Date of mailing of the international search report  
26 November, 2002 (26.11.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G 63/87, C08J 5/00, D01F 6/62

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G 63/00- 63/91

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2002年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-319370 A (帝人株式会社) 2000. 11. 21、第1欄第2-23行 (ファミリーなし)	1-25

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 11. 02

国際調査報告の発送日

26.11.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡



4 J 9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456